

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
NAEMURA, Shinichi
Toko Bldg. 5F, 5-36, Kinko-cho,
Kanagawa-ku
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0056
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 07 February 2002 (07.02.02)		
Applicant's or agent's file reference F000024		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/06434	International filing date (day/month/year) 26 July 2001 (26.07.01)	
Priority date (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)		
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 07 February 2002 (07.02.02) under No. WO 02/10253

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11



PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NAEMURA, Shinichi
Toko Bldg. 5F, 5-36, Kinko-cho,
Kanagawa-ku
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0056
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 12 November 2001 (12.11.01)			
Applicant's or agent's file reference F000024	IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/JP01/06434	International filing date (day/month/year) 26 July 2001 (26.07.01)		
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)		
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al			

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 July 2000 (27.07.00)	2000-226324	JP	18 Sept 2001 (18.09.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin de la Colmbette 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Carlos NARANJO Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



TENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NAEMURA, Shinichi
Toko Bldg. 5F, 5-36, Kinko-cho,
Kanagawa-ku
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0056
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 24 August 2001 (24.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference F000024	International application No. PCT/JP01/06434

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

MITSUI CHEMICALS, INC. (for all designated States except US)
YAMASHITA, Wataru et al (for US)

International filing date : 26 July 2001 (26.07.01)
Priority date(s) claimed : 27 July 2000 (27.07.00)
Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 10 August 2001 (10.08.01)
List of designated Offices :

EP : CH, DE, FR, GB, IT, NL
National : CN, JP, KR, US

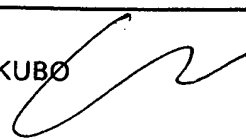
ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer: Susumu KUBO  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

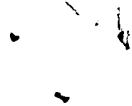
For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G73/10, C08J5/18, C09D179/08 // C08L79:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-7906 A (Chisso Corporation), 13 January, 1998 (13.01.98), Claims; working example (Family: none)	1, 4, 7, 10, 15, 18
A	EP 896014 A1 (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 09 July, 1998 (09.07.98), Claims & WO 98/29471 A1 & US 6100365 A1	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 August, 2001 (16.08.01)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2001 (28.08.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/10, C08J5/18, C09D179/08//C08L79:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-7906 A (チッソ株式会社) 13. 1月. 1998 (13. 01. 98)、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーな し)	1, 4, 7, 10, 15, 18
A	EP 896014 A1 (MARUZEN PETROCHEMI CAL Co., , LTD.) 9. 7月. 1998 (09. 07. 9 8)、Claims &WO 98/29471 A1 &US 6100365 A1	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 08. 01

国際調査報告の発送日

22. 08. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹



4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

特許協力条約



発信人 日本国特許庁（受理官庁）

P C T

出願人代理人

苗村 新一

殿

あて名

〒221-0056

神奈川県横浜市神奈川区金港町5-36 東
興ビル5階 苗村国際特許事務所

国際出願番号及び 国際出願日の通知書

（法施行規則第22条、第23条）
〔PCT規則20.5(c)〕

PCT/JP01/06434

RO105

出願人又は代理人 の書類記号 F000024		発送日（日．月．年） 07.08.01	
国際出願番号 PCT/JP01/06434		重 要 な 通 知	
国際出願日（日．月．年） 26.07.01		優先日（日．月．年） 27.07.00	
出願人（氏名又は名称） 三井化学株式会社			

1. この国際出願は、上記の国際出願番号及び国際出願日が付与されたことを通知する。

記録原本は、07日08月01年 に国際事務局に送付した。

注 意

- 国際出願番号は、特許協力条約を表示する「PCT」の文字、斜線、受理官庁を表示する2文字コード（日本の場合JP）、西暦年の最後から2桁の数字、斜線、及び5桁の数字からなっています。
- 国際出願日は、「特許協力条約に基づく国際出願に関する法律」第4条第1項の要件を満たした国際出願に付与されます。
- あて名等を変更したときは、速やかにあて名の変更届等を提出して下さい。
- 電子計算機による漢字処理のため、漢字の一部を当用漢字、又は、仮名に置き換えて表現してある場合もありますので御了承下さい。
- この通知に記載された出願人のあて名、氏名（名称）に誤りがあるときは申出により訂正します。
- 国際事務局は、受理官庁から記録原本を受領した場合には、出願人にその旨を速やかに通知（様式PCT/IB/301）する。記録原本を優先日から14箇月が満了しても受領していないときは、国際事務局は出願人にその旨を通知する。〔PCT規則22.1(c)〕

名称及びあて名 日本国特許庁（RO/JP） 郵便番号 100-8915 TEL 03-3592-1308 日本国東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 様式PCT/RO/105（1998年7月）	権限のある職員 特 許 庁 長 官
---	----------------------



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔PCT 18 条、PCT 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 F 0 0 0 0 2 4	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 6 4 3 4	国際出願日 (日.月.年) 2 6 . 0 7 . 0 1	優先日 (日.月.年) 2 7 . 0 7 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

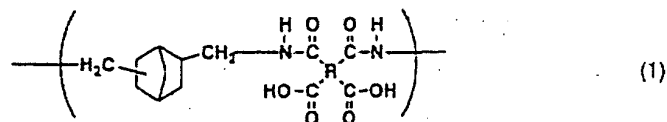
☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

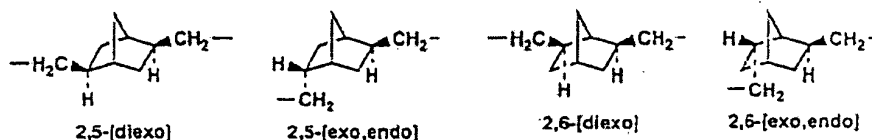
一般式 (1)



(式中、ノルボルナン骨格である



は



で表される4成分からなる。)で表される繰り返し単位を有するポリ
 アミド酸、およびこのポリアミド酸をイミド化して得られる、ポリイ
 ミドが本来有する優れた諸物性を有する上に、更なる耐熱性、熔融流
 動性、光学特性、耐薬品性、電気特性、フィルムにおける形状等が制
 御されたポリイミドが開示されている。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/10, C08J5/18, C09D179/08//C08L79:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-7906 A (チッソ株式会社) 13. 1月. 1998 (13. 01. 98)、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーな し)	1, 4, 7, 10, 15, 18
A	EP 896014 A1 (MARUZEN PETROCHEMI CAL Co., LTD.) 9. 7月. 1998 (09. 07. 9 8)、Claims &WO 98/29471 A1 &US 6100365 A1	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 08. 01

国際調査報告の発送日

22. 08. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4J 2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10253 A1(51) 国際特許分類⁷: C08G 73/10,
C08J 5/18, C09D 179/08 // C08L 79:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06434

(22) 国際出願日: 2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-226324 2000 年 7 月 27 日 (27.07.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

Katsuji [JP/JP]. 及川英明 (OIKAWA, Hideaki) [JP/JP]; 〒836-8610 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 伊藤尚登 (ITO, Hisato) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 苗村新一 (NAEMURA, Shinichi); 〒221-0056 神奈川県横浜市神奈川区金港町5番地ノ36 東興ビル 5階 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (CH, DE, FR, GB, IT, NL).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

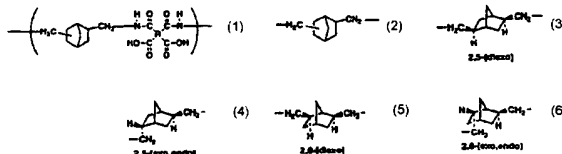
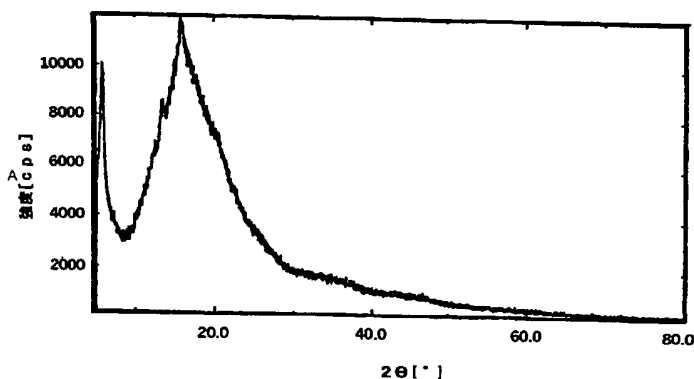
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下 渉 (YAMASHITA, Wataru) [JP/JP]. 渡邊勝治 (WATANABE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYAMIC ACID, POLYIMIDE, PROCESS FOR PRODUCING THESE, AND FILM OF THE POLYIMIDE

(54) 発明の名称: ポリアミド酸、ポリイミド、それらの製造方法、およびそれらからなるポリイミドフィルム



A...INTENSITY [cps]

(57) Abstract: A polyamic acid having repeating units represented by the general formula (1): (1) wherein the norbornane skeleton includes the four forms represented by and a polyimide obtained by imidizing the polyamic acid. This polyimide not only has the excellent material properties inherent in polyimides but has been regulated with respect to heat resistance, melt flowability, optical properties, chemical resistance, electrical properties, film shape, etc.

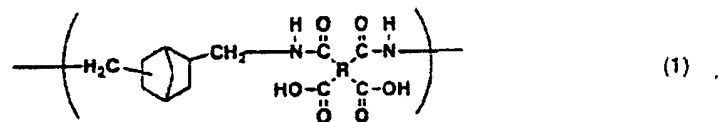
[続葉有]

WO 02/10253 A1



(57) 要約:

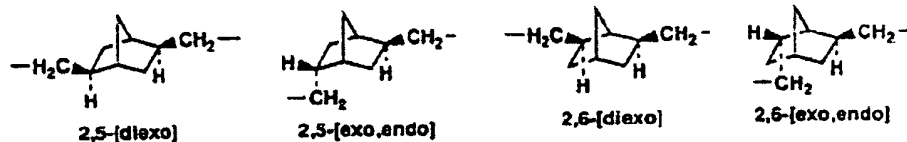
一般式 (1)



(式中、ノルボルナン骨格である



は



で表される4成分からなる。) で表される繰り返し単位を有するポリ
アミド酸、およびこのポリアミド酸をイミド化して得られる、ポリイ
ミドが本来有する優れた諸物性を有する上に、更なる耐熱性、熔融流
動性、光学特性、耐薬品性、電気特性、フィルムにおける形状等が制
御されたポリイミドが開示されている。

明 細 書

ポリアミド酸、ポリイミド、それらの製造方法、およびそれら
からなるポリイミドフィルム

5

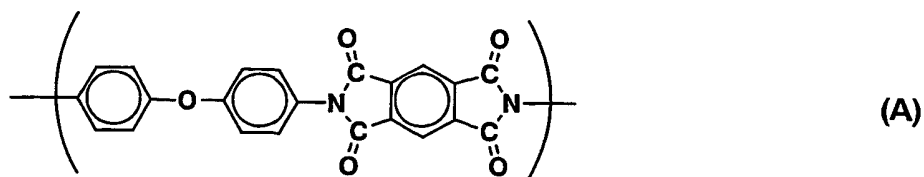
背景技術

本発明は、ジアミン異性体混合物を用いたポリアミド酸、ポリ
イミド、およびそれらの製造方法、ならびに該ポリアミド酸を含
有するワニス、あるいは該ポリイミドを含有するフィルムに関す
10 る。詳しくは、ポリイミドが本来有する優れた諸物性、すなわち、
耐熱性、機械特性、摺動特性、低吸水性、電気特性、耐放射線性、
を有する上に、更なる耐熱性、熔融流動性、光学特性、耐薬品性、
更に誘電特性を制御したポリイミド、またはその前駆体であるポ
リアミド酸、更にはそれらの製造方法、加えてそれらのワニスあ
15 るいはフィルムに関する。

従来技術

従来から、ポリイミドは、その優れた耐熱性に加え、機械特性、
電気特性等の点において優れているため、成形材料、複合材料、
20 電気・電子材料として、さまざま分野で幅広く用いられている。

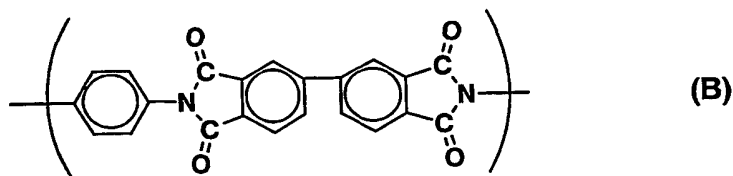
例えば、代表的なポリイミドは、式（A）



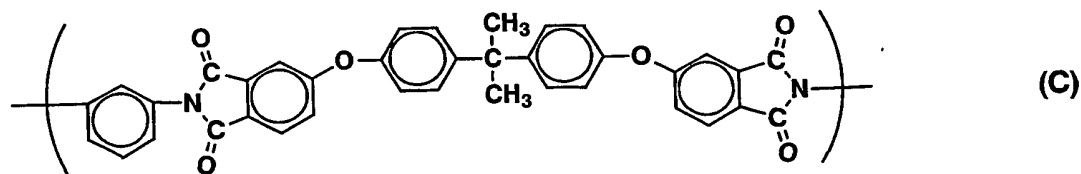
のポリイミドが知られている。このポリイミドは、非熱可塑性で
あり不溶不融のため、成形加工性に大きな難点があり、成形物の

大量生産は実質的に行えない問題を有する。具体的な加工法は、粉末焼結成形という特殊な成形法を用いて塊状物を得た後、切断、切削や研磨などの機械的加工を施し、これによって成形品が得られる。また、電子材料分野で用いられるフィルムは耐熱性や機械特性で優れているが、高周波を扱う分野では満足する特性を有していない。更にフィルムは黄褐色に呈色しており、光学材料として用いることはできない。

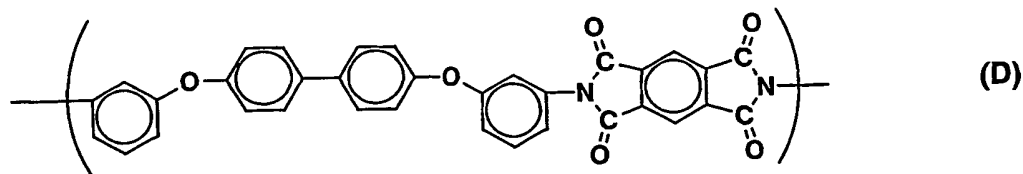
式(B)で示されるポリイミドも同様に非熱可塑性であることからフィルム形態が中心であり、電子材料分野で主に使用されている。このポリイミドも耐熱性や機械特性で優れているが、フィルムは黄褐色に呈色しており、光学材料としては用いることができない。



また、成形加工性が改善されたポリイミドとして、式(C)



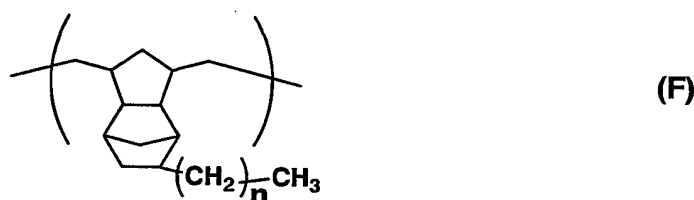
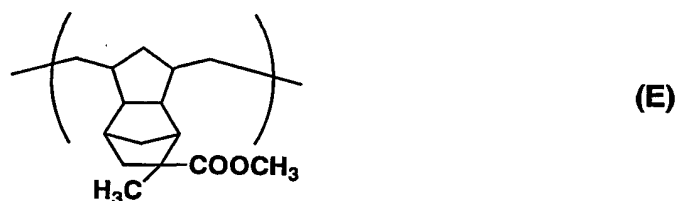
で示されるポリエーテルイミドや式(D)



で示されるポリイミドがある。これらのポリイミドは、耐熱性をはじめとするポリイミドの特性を有しており、主に成形材料に使用されている。しかしながら、これらも淡黄色から褐色であり、

光学材料には使用されてない。

一方、光通信の発展に伴う材料開発において、石英代替材料が盛んに開発されている。周知の通りその代表例は、ポリメリルメ
 5 タアクリレートやポリカーボネートである。また、式(E)および式(F)で示される環状ポリオレフィンや式(G)で示されるフッ素系ポリマーが開発されている。



これらのポリマーは優れた光学特性を有しており、光ファイバ
 ー、光導波路、光ディスク基板、光レンズ、光フィルターなどに
 用途展開がなされている。しかしながら、それらのポリマーのガ
 10 ラス転移温度が全て約180℃以下であり、高温下での使用で要
 求される耐熱性を満足することはできていない。

以上の光学材料とはまた別に、電子機器の発達と共に高周波領
 域における電気絶縁性材料が求められ、それに応じて低誘電性、
 低損失材料の開発が進められている。それらの分子設計にはポリ
 15 マーの主鎖骨格中にフルオロ基やトリフルオロメチル基の導入
 が不可欠とされている。例えば、米国航空宇宙局(NASA)所

属の A. K. S t. C l a i r らが、P o l y m e r i c M a
t e r i a l s S c i e n c e a n d E n g i n e e r
i n g, v o l. 5 9, p p 2 8 (1 9 8 8) や 欧 州 特 許 0 2 9
9 9 8 6 5 で、山 下 ら が 米 国 特 許 5 3 5 4 8 3 9 や 同 5 4 1 0 0
5 8 4 で さまざまなポリイミドを開示している。しかしながら、そ
れらのポリイミドは必須置換基導入のために、非常に高価な原材
料を使用しなければならず、実用化では大きな障壁となっている。
る。

一方、高価なフッ素を導入すること無しに無色透明性等の光学
10 物性、あるいは電気特性等のポリイミドの物性を向上させる試み
もなされている。例えば、脂環式のジアミン化合物、あるいは酸
二無水物を用いることで無色透明性等の光学特性を向上させた
ポリイミドが開発されている。特開平 1 0 - 7 9 0 6 号 公 報 あ る
いは W O 9 8 / 2 9 4 7 1 号 公 報 等 の 先 行 技 術 で は、脂 環 式 ジ ア
15 ミン化合物である 2, 5 - ジアミノメチルーピシクロ[2. 2.
1]ヘプタン（以下、2, 5 - N B D A）および 2, 6 - ジアミ
ノメチルーピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン（以下 2, 6 - N B D
A）の混合物を用いることにより光線透過率の良い（無色透明性
の高い）ポリイミドを得ている。

20 しかしながら、これら先行技術で用いられている N B D A 類は、
先の W O 9 8 / 2 9 4 7 1 号 公 報 に 述 べ ら れ て い る ご と く、2,
5 - 置換体と 2, 6 - 置換体であり、その分離が非常に困難であ
り、両者の混合物のまま使用されていた。これらの N B D A を 用
いたポリイミドは、従来公知のポリイミドに比べ、確かに光学的
25 特性は向上するが、更に、ポリイミドのフィルム特性に優れ、か
つ光学的特性にも優れたポリイミドが要請されている。

発明の開示

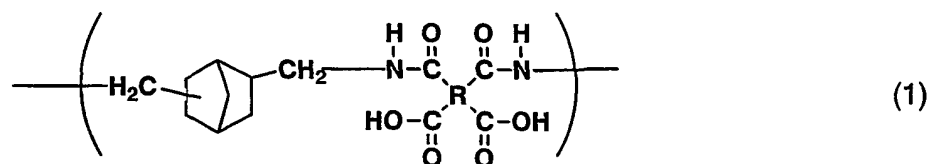
本発明の目的は、ポリイミドが本来有する優れた諸物性、すなわち、耐熱性、機械特性、摺動特性、低吸湿性、電気特性、および耐放射線性を有する上に、更なる耐熱性、熔融流動性、光学特性、耐薬品性、電気特性等が制御されたポリイミド、またはその前駆体であるポリアミド酸を提供することである。更に、それらの製造方法、実用化に際して重要な形態となるそれらのワニス、フィルム等を提供する事である。

10 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた。

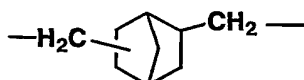
その結果、本発明者らは、既に、脂環式ジアミンであるジアミノメチルーピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン（以下、NBDAと言う）の混合物中における2, 5-置換体と2, 6-置換体との組成比を変更できる製造方法を見出しているが、更に、本発明者らは、2, 5-置換体と2, 6-置換体がそれぞれ更に立体異性体を形成し、すなわち、4つの構造異性体、(2S, 5S)-NBDA、(2S, 5R)-NBDA、(2S, 6R)-NBDA、および(2S, 6S)-NBDAの混合組成物であることを明らかにし、また、これらNBDA異性体の組成とこれらを用いて製造したポリアミド酸、およびポリイミドの諸性能について種種検討し、その組成比により、ポリイミド固有の優れた諸物性に加えて、更なる耐熱性、熔融流動性、光学特性、耐薬品性、電気特性、フィルム特性等が制御された本願発明のポリイミドを見出した。

すなわち、本発明は、

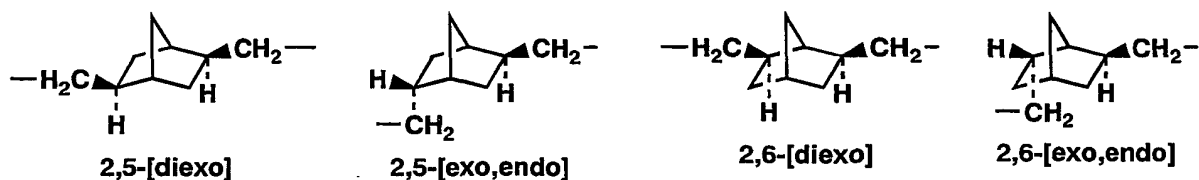
25 ① 一般式(1)



(式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される 4 成分からなり、その含有量は、

$$1\% \leq 2, 5 - [\text{diexo}] \leq 90\%$$

$$1\% \leq 2, 5 - [\text{exo, endo}] \leq 90\%$$

$$1\% \leq 2, 6 - [\text{diexo}] \leq 90\%$$

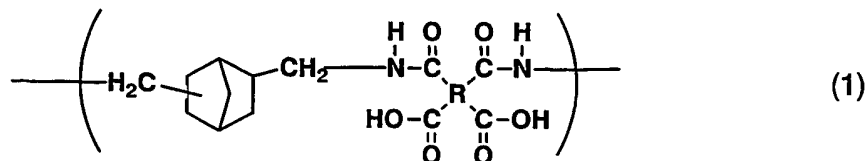
$$1\% \leq 2, 6 - [\text{exo, endo}] \leq 90\%$$

ただし、

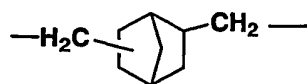
$$\begin{aligned} & (2, 5 - [\text{diexo}]) + (2, 5 - [\text{exo, endo}]) \\ & + (2, 6 - [\text{diexo}]) + (2, 6 - [\text{exo, endo}]) \\ & = 100\% \end{aligned}$$

である。また、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた 4 価の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸、

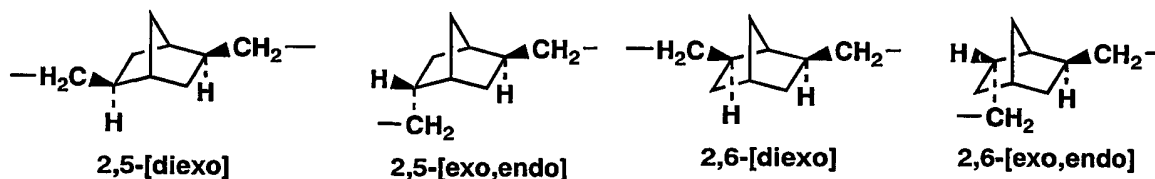
② 一般式 (1)



(式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される4成分からなり、その含有量は、

$$10\% \leq 2,5\text{-[diexo]} \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2,5\text{-[exo,endo]} \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2,6\text{-[diexo]} \leq 40\%$$

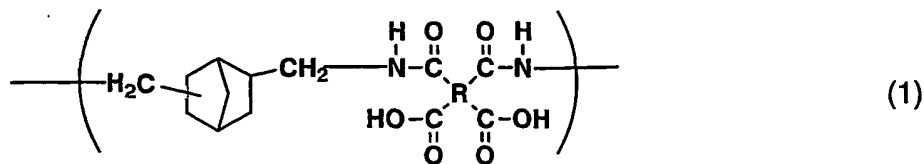
$$10\% \leq 2,6\text{-[exo,endo]} \leq 40\%$$

ただし、

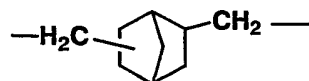
$$\begin{aligned} & (2,5\text{-[diexo]}) + (2,5\text{-[exo,endo]}) \\ & + (2,6\text{-[diexo]}) + (2,6\text{-[exo,endo]}) \\ & = 100\% \end{aligned}$$

である。また、Rは炭素数4～27であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸、

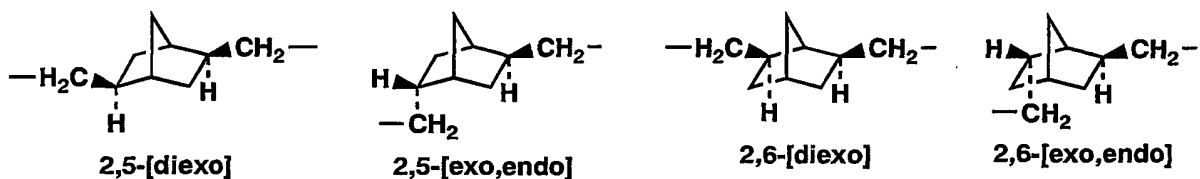
③一般式(1)



(式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される 4 成分からなり、その含有量は、

$$20\% \leq 2,5\text{-[diexo]} \leq 30\%$$

$$20\% \leq 2,5\text{-[exo,endo]} \leq 30\%$$

$$20\% \leq 2,6\text{-[diexo]} \leq 30\%$$

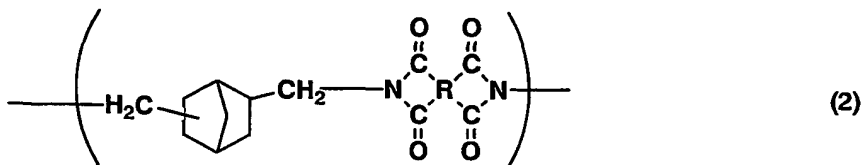
$$20\% \leq 2,6\text{-[exo,endo]} \leq 30\%$$

ただし、

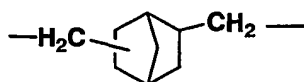
$$\begin{aligned} & (2,5\text{-[diexo]}) + (2,5\text{-[exo,endo]}) \\ & + (2,6\text{-[diexo]}) + (2,6\text{-[exo,endo]}) \\ & = 100\% \end{aligned}$$

である。また、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた 4 価の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸、

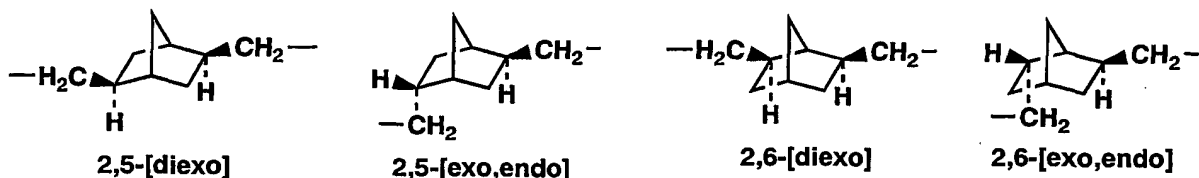
④ 一般式 (2)



(式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される 4 成分からなり、その含有量は、

$$1\% \leq 2, 5 - [\text{diexo}] \leq 90\%$$

$$1\% \leq 2, 5 - [\text{exo, endo}] \leq 90\%$$

$$1\% \leq 2, 6 - [\text{diexo}] \leq 90\%$$

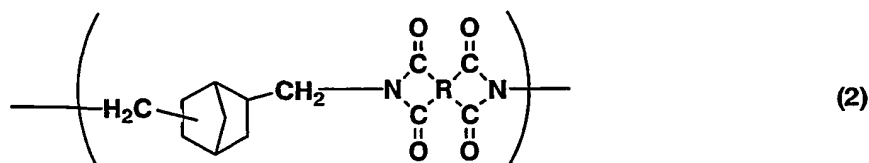
$$1\% \leq 2, 6 - [\text{exo, endo}] \leq 90\%$$

ただし、

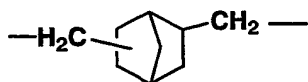
$$\begin{aligned} & (2, 5 - [\text{diexo}]) + (2, 5 - [\text{exo, endo}]) \\ & + (2, 6 - [\text{diexo}]) + (2, 6 - [\text{exo, endo}]) \\ & = 100\% \end{aligned}$$

である。また、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた 4 価の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリイミド、

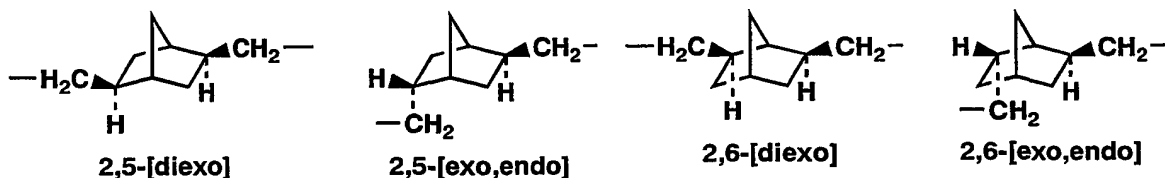
⑤ 一般式 (2)



(式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される4成分からなり、その含有量は、

$$10\% \leq 2, 5 - [\text{die xo}] \leq 40\%$$

5 1 0 % ≤ 2 , 5 - [e x o , e n d o] ≤ 4 0 %

$$10\% \leq 2,6 - [\text{die xo}] \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2, \quad 6 - [\text{exo}, \text{endo}] \leq 40\%$$

ただし、

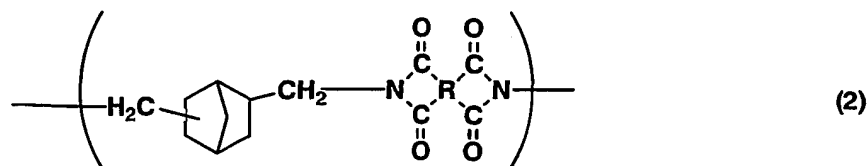
```

    (2, 5 - [d i e x o]) + (2, 5 - [e x o, e n d o])
10  + (2, 6 - [d i e x o]) + (2, 6 - [e x o, e n d o])
    = 1 0 0 %

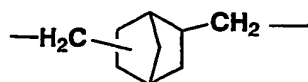
```

である。また、Rは炭素数4～27であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4個の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリイミド、

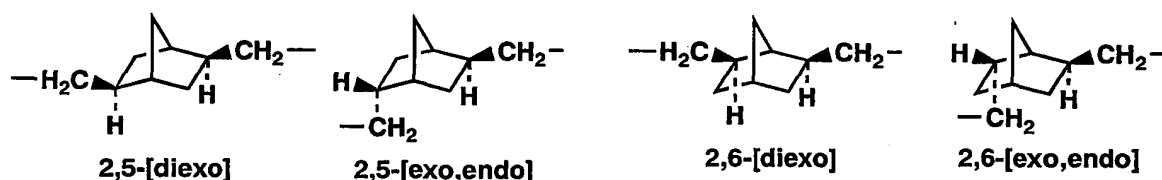
⑥ 一般式 (2)



(式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される 4 成分からなり、その含有量は、

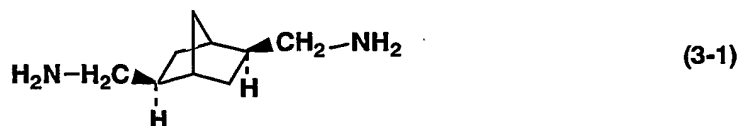
$$\begin{aligned}
 &20\% \leq 2, 5 - [\text{diexo}] \leq 30\% \\
 5 \quad &20\% \leq 2, 5 - [\text{exo, endo}] \leq 30\% \\
 &20\% \leq 2, 6 - [\text{diexo}] \leq 30\% \\
 &20\% \leq 2, 6 - [\text{exo, endo}] \leq 30\%
 \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned}
 &(2, 5 - [\text{diexo}]) + (2, 5 - [\text{exo, endo}]) \\
 10 \quad &+ (2, 6 - [\text{diexo}]) + (2, 6 - [\text{exo, endo}]) \\
 &= 100\%
 \end{aligned}$$

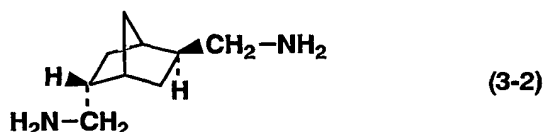
である。また、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた 4 価の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリイミド、

⑦式 (3-1)



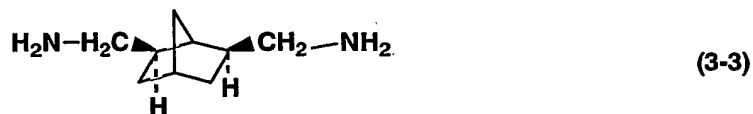
で表される (2 S, 5 S) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、

式 (3 - 2)



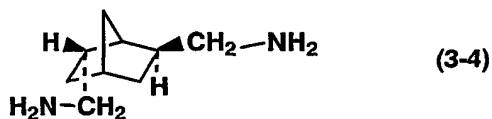
で表される (2 S, 5 R) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、

式 (3 - 3)



で表される (2 S, 6 R) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、および

式 (3 - 4)



10 で表される (2 S, 6 S) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタンの混合体であるジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン類

[ここで、

1 % ≤ (2 S, 5 S) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 90 %

15 1]ヘプタン ≤ 90 %

1 % ≤ (2 S, 5 R) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 90 %

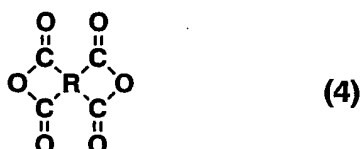
1]ヘプタン ≤ 90 %

$1\% \leq (2S, 6R) - \text{ジアミノメチルービスクロ}[2.2.1] \text{ヘプタン} \leq 90\%$

$1\% \leq (2S, 6S) - \text{ジアミノメチルービスクロ}[2.2.1] \text{ヘプタン} \leq 90\%$

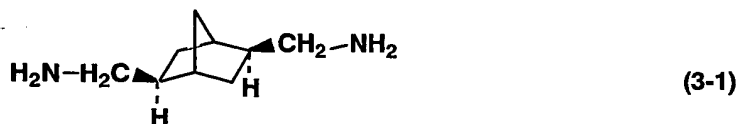
5 ただし、

$(2S, 5S) \text{体} + (2S, 5R) \text{体} + (2S, 6R) \text{体} + (2S, 6S) \text{体} = 100\%$ である]と、一般式(4)



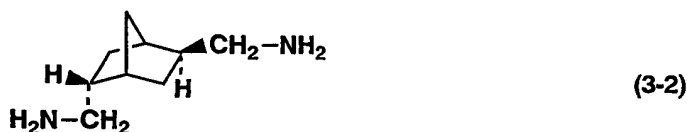
(式中、Rは炭素数4～27であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させるポリアミド酸の製造方法、

⑧式(3-1)



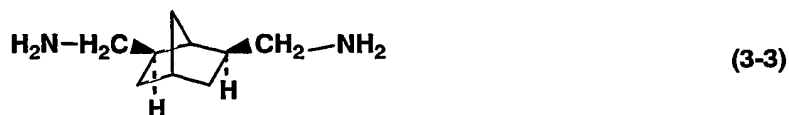
15 で表される $(2S, 5S) - \text{ジアミノメチルービスクロ}[2.2.1] \text{ヘプタン}$ 、

式(3-2)



で表される $(2S, 5R) - \text{ジアミノメチルービスクロ}[2.2.1] \text{ヘプタン}$ 、

式 (3-3)



で表される (2 S, 6 R) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、および

式 (3-4)



- 5 で表される (2 S, 6 S) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタンの混合体であるジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン類 [ここで、

10 % ≤ (2 S, 5 S) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 40 %

- 10 10 % ≤ (2 S, 5 R) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 40 %

10 % ≤ (2 S, 6 R) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 40 %

- 15 10 % ≤ (2 S, 6 S) -ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 40 %

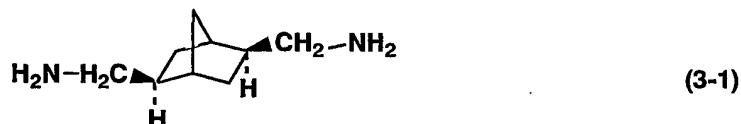
ただし、(2 S, 5 S) 体 + (2 S, 5 R) 体 + (2 S, 6 R) 体 + (2 S, 6 S) 体 = 100 % である] と、一般式 (4)



(式中、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族

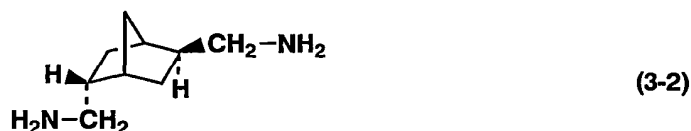
基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させるポリアミド酸の製造方法、

5 ⑨式(3-1)



で表される(2S, 5S)-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、

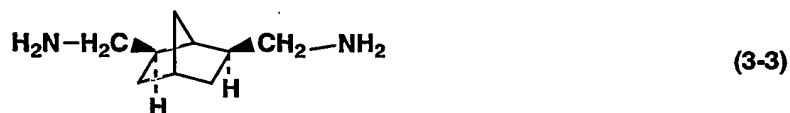
式(3-2)



で表される(2S, 5R)-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、

10 式(3-3)

式(3-3)



で表される(2S, 6R)-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、および

式(3-4)



15 で表される(2S, 6S)-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタンの混合体であるジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン類〔ここで、

$20\% \leq (2S, 5S)\text{-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン} \leq 30\%$

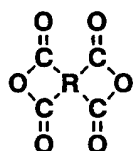
$20\% \leq (2S, 5R)\text{-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン} \leq 30\%$

5 $20\% \leq (2S, 6R)\text{-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン} \leq 30\%$

$20\% \leq (2S, 6S)\text{-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン} \leq 30\%$

ただし、

10 $(2S, 5S)\text{体} + (2S, 5R)\text{体} + (2S, 6R)\text{体} + (2S, 6S)\text{体} = 100\%$ である]と、一般式(4)



(4)

(式中、Rは炭素数4～27であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させるポリアミド酸の製造方法、

15 ⑩上記7で得られたポリアミド酸を熱的または化学的にイミド化して得られるポリイミドの製造方法、

20 ⑪上記8で得られたポリアミド酸を熱的または化学的にイミド化して得られるポリイミドの製造方法、

⑫上記9で得られたポリアミド酸を熱的または化学的にイミド化して得られるポリイミドの製造方法、

- ⑬ N-メチル-2-ピロリドン溶媒中、濃度 0.5 g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が 0.1 ~ 3.0 dl/g である上記 4、5 または 6 のポリアミド酸、
- ⑭ p-クロロフェノール/フェノール = 9/1 (重量) の混合溶媒中、濃度 0.5 g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が 0.1 ~ 3.0 dl/g である上記 1、2 または 3 のポリイミド、
- ⑮ 上記 1 のポリアミド酸を含んでなるポリアミド酸ワニス、
- ⑯ 上記 2 のポリアミド酸を含んでなるポリアミド酸ワニス、
- ⑰ 上記 3 のポリアミド酸を含んでなるポリアミド酸ワニス、
- ⑱ 上記 4 のポリイミドを含んでなるポリイミドフィルム、
- ⑲ 上記 5 のポリイミドを含んでなる非晶質のポリイミドフィルム、
- ⑳ 上記 6 のポリイミドを含んでなる非晶質かつ平滑性が向上したポリイミドフィルム、
- 15 に関する。

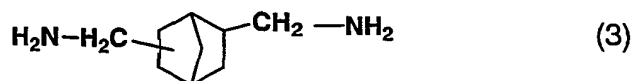
図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 2 で得られたポリイミドフィルムの広角 X 線回折図を示す。

- 20 第 2 図は、実施例 6 で得られたポリイミドの赤外スペクトル図を示す。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明において必須のジアミン成分であるジアミノメチル-
25 ビシクロ[2.2.1]ヘプタン (NBDA) は、
一般式 (3) ;



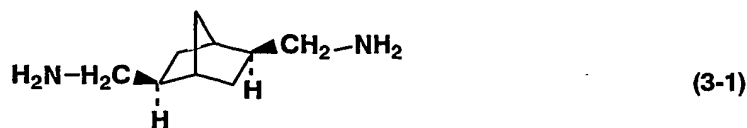
で表され、アミノエチル基の置換位置が、2, 5-位または2, 6-位の異性体が存在する。尚、このNBDAは、ビスクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリルに、パラジウム触媒及びトリフェニルホスファイトの存在下、シアン化水素を付加
5 させて、ジシアノ体とした後、従来知られている接触水素化用触媒を用いて、接触水素化することにより得られる。

このNBDAは、先行技術WO 98/29471に述べられているように、蒸留法等の通常分離手段では各異性体を分離する事が非常に困難で、この異性体混合物として得られることが知ら
10 れていた。本発明者らは、これら異性体の融点差を利用して任意に2, 5-NBDA/2, 6-NBDAの異性体組成比を変えて製造する方法を、特願平11-363896で開示している。

更にその後の検討により、それぞれに2種の立体異性体を含め次の異性体が存在し、これらの組成比も変化させることが可能で
15 あることが明らかになった。

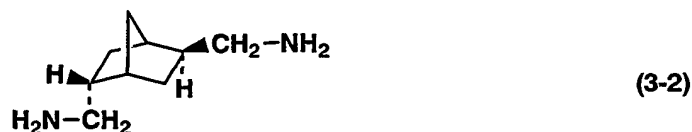
すなわち、本発明に係わるNBDAの異性体は次の化合物が挙げられる。すなわち、

式(3-1)



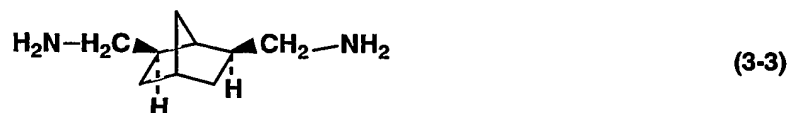
で表される(2S, 5S)-ジアミノメチル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン[(2S, 5S)-NBDA]、
20

式(3-2)



で表される (2 S, 5 R) - ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン [(2 S, 5 R) - N B D A]、

式 (3 - 3)



で表される (2 S, 6 R) - ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン [(2 S, 6 R) - N B D A]、および

式 (3 - 4)



で表される (2 S, 6 S) - ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン [(2 S, 6 S) - N B D A]。

これら 4 種の N B D A 異性体、すなわち (2 S, 5 S) - N B D A、(2 S, 5 R) - N B D A、(2 S, 6 R) - N B D A、および (2 S, 6 S) - N B D A のジアミン異性体組成比は任意に変えることが可能である。

更に、このジアミン異性体混合物を用いることで一般式 (1) で示される繰り返し構造単位を有するポリアミド酸、一般式 (2) で示される繰り返し構造を有するポリイミドを得ることができる。

原料であるジアミン異性体の組成比を変更することにより、得られるポリイミドの耐熱性、熔融流動性、光学物性、耐薬品性等の物性を制御することが可能である。

本発明で使用するNBDAの上記異性体の組成は、

$$1\% \leq (2S, 5S) - NBDA \leq 90\%$$

$$1\% \leq (2S, 5R) - NBDA \leq 90\%$$

$$1\% \leq (2S, 6R) - NBDA \leq 90\%$$

$$5 \quad 1\% \leq (2S, 6S) - NBDA \leq 90\%$$

(ただし、 $[(2S, 5S) - NBDA] + [(2S, 5R) - NBDA] + [(2S, 6R) - NBDA] + [(2S, 6S) - NBDA] = 100\%$ である)、

好ましくは、

$$10 \quad 10\% \leq (2S, 5S) - NBDA \leq 40\%$$

$$10\% \leq (2S, 5R) - NBDA \leq 40\%$$

$$10\% \leq (2S, 6R) - NBDA \leq 40\%$$

$$10\% \leq (2S, 6S) - NBDA \leq 40\%$$

(ただし、 $[(2S, 5S) - NBDA] + [(2S, 5R) - NBDA] + [(2S, 6R) - NBDA] + [(2S, 6S) - NBDA] = 100\%$ である)、

更に好ましくは、

$$20\% \leq (2S, 5S) - NBDA \leq 30\%$$

$$20\% \leq (2S, 5R) - NBDA \leq 30\%$$

$$20 \quad 20\% \leq (2S, 6R) - NBDA \leq 30\%$$

$$20\% \leq (2S, 6S) - NBDA \leq 30\%$$

(ただし、 $[(2S, 5S) - NBDA] + [(2S, 5R) - NBDA] + [(2S, 6R) - NBDA] + [(2S, 6S) - NBDA] = 100\%$ である)である。

25 上記のように4種のNBDA異性体の比率を制御することで最終的にポリイミドの物性を制御し、所望の物性を有するポリイ

ミドを得ることができる。例えば、平滑性が高いポリイミドフィルムを得るためには、好ましい範囲のNBDA組成比の異性体混合物を選択し、更に好ましい範囲のNBDA組成比の異性体混合物を選択することで、透明性を高く、かつフィルムにカール・反

5 りが発生しない、優れた性能を有するポリイミドフィルムを得ることができる。尚、ここで言うカールとは、以下の方法で検証することができる。直径50 mm、厚さ50 μ mの円形のフィルムを100℃で10分間乾燥後、23℃、湿度50%の恒温室に24時間放置後、円の中心部に盛り上がる高さR（Rの単位はmm）

10 を求めて曲率長として数値化した。数値が大きいほどカール性が強く、0に近づくほど平坦なフィルムである。ちなみに、一般的にはRの値は5以下が好ましいが、より好ましくは2以下、更に好ましくは1以下である。

また、この組成比範囲外の組成の混合物では、部分的に結晶が

15 発生することが予想される。

更に、本発明では、ジアミン化合物として、NBDA異性体混合物の外、ポリアミド酸、ポリイミドが本来有する性能を損なわない範囲において、他の脂環式ジアミンを共重合化することも可能である。その際使用される量は、全ジアミン成分の30モル%

20 以下、好ましくは10モル%以下である。

実際に使用できる脂環式のジアミン化合物としては、例えば、2,5-ジアミノメチル-ビスクロ[2,2,2]オクタン、2,5-ジアミノメチル-7,7-ジメチルビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2,5-ジアミノメチル-7,7-ジフルオロビスクロ

25 ロ[2,2,1]ヘプタン、2,5-ジアミノメチル-7,7,8,8-テトラフルオロビスクロ[2,2,2]オクタン、2,

- 5-ジアミノメチル-7, 7-ビス(ヘキサフルオロメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノメチル-7-オキサピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノメチル-7-チアピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノメチル-7-オキソピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノメチル-7-アザピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノメチル-ピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2, 6-ジアミノメチル-7, 7-ジメチルピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノメチル-7, 7-ジフルオロピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノメチル-7, 7, 8, 8-テトラフルオロピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2, 6-ジアミノメチル-7, 7-ビス(ヘキサフルオロメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノメチル-7-オキシピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノメチル-7-チオピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノメチル-7-オキソピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノメチル-7-イミノピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-ピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2, 5-ジアミノ-7, 7-ジメチルピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7, 7-ジフルオロピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7, 7, 8, 8-テトラフルオロピシクロ[2, 2, 2]オクタン、2, 5-ジアミノ-7, 7-ビス(ヘキサフルオロメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7-オキサピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7-チアピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ジ

- アミノ-7-オキシピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 5-
ジアミノ-7-アザピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-
ジアミノ-ピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミノ
-ピシクロ [2, 2, 2] オクタン、2, 6-ジアミノ-7, 7
5 -ジメチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミノ
-7, 7-ジフルオロピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6
-ジアミノ-7, 7, 8, 8-テトラフルオロピシクロ [2, 2,
2] オクタン、2, 6-ジアミノ-7, 7-ビス(ヘキサフルオ
ロメチル)ピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミノ
10 -7-オキシピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミ
ノ-7-チオピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジアミ
ノ-7-オキシピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジア
ミノ-7-イミノピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、1, 2-ジ
アミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、
15 1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジ(2-アミノエチ
ル)シクロヘキサン、1, 3-ジ(2-アミノエチル)シクロヘ
キサン、1, 4-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、ビス
(4-アミノシクロヘキシル)メタン等である。これらは1種で
も、あるいは2種以上を混合して用いても良い。
- 20 また、これらの脂環式ジアミン化合物のほかに、本発明の特性
を損なわない範囲で芳香族ジアミン、ジアミノシロキサン類、あ
るいは脂環式以外の脂肪族ジアミン等を共重合化することが可
能である。その際使用される量は、全ジアミン成分の30モル%
以下、好ましくは10モル%以下である。実際に使用できるジア
25 ミン化合物としては、例えば、用いられる芳香族ジアミンを具体
的に示すと、

A) ベンゼン環 1 個を有する、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、

- B) ベンゼン環 2 個を有する、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ジ(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ジ(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ジ(3-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ジ(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1-(3-アミノフェニル)-1-(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、

- C) ベンゼン環 3 個を有する、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-

- ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゾニトリル、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ピリジン、
- D) ベンゼン環 4 個を有する、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、
- ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-

(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-
- (3-アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3,
3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4- (4-アミノ
フェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル
5 オロプロパン、

E) ベンゼン環 5 個を有する、

1, 3-ビス[4- (3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベン
ゼン、1, 3-ビス[4- (4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]
ベンゼン、1, 4-ビス[4- (3-アミノフェノキシ)ベンゾ
10 イル]ベンゼン、1, 4-ビス[4- (4-アミノフェノキシ)
ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4- (3-アミノフェノ
キシ) - α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4
- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル]ベン
ゼン、1, 4-ビス[4- (3-アミノフェノキシ) - α , α -
15 ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 4-ビス[4- (4-アミノ
フェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、

F) ベンゼン環 6 個を有する、4, 4'-ビス[4- (4-アミ
ノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビ
ス[4- (4-アミノ - α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]
20 ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4- (4-アミノ - α , α -
ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'
-ビス[4- (4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ジフェニル
スルホン、

G) 芳香族置換基を有する、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジ
25 フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジ
ビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノ

キシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、および

H) スピロビインダン環を有する、6, 6'-ビス(3-アミノフェノキシ) 3, 3, 3, 3'-テトラメチル-1, 1'-ス

5 ピロビインダン 6, 6'-ビス(4-アミノフェノキシ) 3, 3, 3, 3'-テトラメチル-1, 1'-ススピロビインダン、

である。上記ジアミンの芳香環上水素原子の一部もしくは全てをフルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基から選ばれた置換基で置換したジ

10 アミンも用いることができる。

また同様にジアミノシロキサン類、脂肪族ジアミンを用いて共重合化することもできる。用いられる脂肪族ジアミンを具体的に示すと、

I) ジアミノシロキサン類である、1, 3-ビス(3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノ
15 プチル) テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノブチル) ポリジメチルシロキサン、

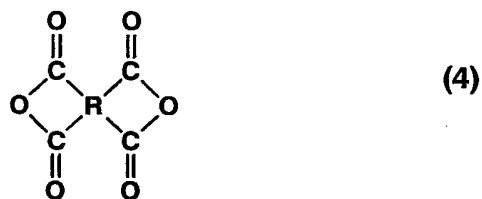
J) エチレングリコールジアミン類である、ビス(アミノメチル)
20 エーテル、ビス(2-アミノエチル) エーテル、ビス(3-アミノプロピル) エーテル、

ビス(2-アミノメトキシ) エチル] エーテル、ビス[2-(2-アミノエトキシ) エチル] エーテル、ビス[2-(3-アミノプロトキシ) エチル] エーテル、1, 2-ビス(アミノメトキシ)
25 エタン、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ) エタン、1, 2-ビス[2-(アミノメトキシ) エトキシ] エタン、1, 2-ビス

[2-(2-アミノエトキシ)エトキシ]エタン、エチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、

- 5 K) メチレンジアミン類である、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-
10 ジアミノドデカン等が挙げられる。これらは単独でも、あるいは2種以上を混合して用いても良い。

また、本発明のポリアミド酸あるいはポリイミドは一般式(4):



- で表されるテトラカルボン酸二無水物を必須原料として用いる
15 が、芳香族テトラカルボン酸二無水物でも脂肪族テトラカルボン酸二無水物のいずれでも良い。

- L) 芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体的な例としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニル
20 ルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)

スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、
5 1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物、2, 2-ビス[(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフ
10 タレンテトラカルボン酸二無水物、および1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物である。

M) 脂肪族テトラカルボン酸二無水物の具体的な例としては、例えば、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ペ
ンタン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブ
15 タンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無
20 水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサン-1-(1, 2), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサン-
25 1-(2, 3), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2, 3), 3-(2, 3)-

テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシルー 3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタンー 2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2. 2. 2]オクタンー 2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、
 5 ビシクロ[2. 2. 2]オクトー 7-エンー 2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等である。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独でも二種以上を同時に用いることも可能である。

本発明のポリアミド酸およびポリイミドは前記一般式 (1) および (2) で表されるが、その分子末端は封止されていても、
 10 されていなくてもよい。分子末端が封止場合されている場合、従来から知られているように、アミンまたはジカルボン酸無水物と反応性を有しない基で封止されることが望ましい。具体的には、一般式 (1) または (2) で表される繰り返し構造単位を有するポリマーの分子末端を、一般式 (5)



15 (式中 Z_1 は、炭素数 6 ~ 15 であり、かつ単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた 2 価の基を示す。) で表される芳香族ジカルボン酸無水物、または、一般式 (6)



20 (式中 Z_2 は、炭素数 6 ~ 15 であり、かつ単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた 1 価の

基を示す。) で表される芳香族モノアミンで封止されることが望ましい。

- N) 本発明のポリアミド酸またはポリイミドを得るために用いられる一般式(5)で表されるジカルボン酸無水物は、具体的には、
- 5 無水フタル酸、4-フェニルフタル酸無水物、4-フェノキシフタル酸無水物、4-フェニルスルフィニルフタル酸無水物、4-フェニルスルホニルフタル酸無水物、4-フェニルカルボニルフタル酸無水物、4-(2-フェニルイソプロピル)フタル酸無水物、4-(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-フェニルイソプロピル)フタル酸無水物、および1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物である。これらのジカルボン酸無水物を1種もしくは2種以上を混合して用いる。用いられるジカルボン酸無水物の量は、全ジアミン化合物1モル当たり、0.001~1.0モルである。好ましい使用量は0.01~0.5モルである。
- 10 O) ポリアミド酸あるいはポリイミドを得るために用いられる一般式(6)で表される芳香族モノアミンは、具体的には、
- アニリン、トルイジン類、キシリジン類、クロロアニリン類、ブロモアニリン類、ニトロアニリン類、アミノフェノール類、アニシジン類、フェネジン類、アミノベンツアルデヒド類、アミノベンゾニトリル類、アミノビフェニル類、アミノフェニルフェニルエーテル類、アミノベンゾフェノン類、アミノフェニルフェニルスルフィド類、アミノフェニルフェニルスルホン類、ナフチルアミン類、アミノナフトール類、アミノアントラセン類等が挙げられる。これらの芳香族モノアミン類はアミンまたはジカルボン酸
- 20 無水物と反応性を有しない基で置換されても差し支えない。これらの芳香族モノアミンは単独で使用しても、あるいは2種以上を
- 25

混合して使用しても良い。芳香族ジカルボン酸無水物の場合と同様に、用いられる芳香族モノアミンの量は、全テトラカルボン酸二無水物 1 モル当たり、0.001～1.0 モルである。好ましい使用量は 0.01～0.5 モルの割合である。

- 5 ポリアミド酸あるいはポリイミドの製造に当たって、生成するポリアミド酸あるいはポリイミドの分子量を調節するために、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の量比を調節することは通常行われている。本発明の方法においては全ジアミン化合物と全酸二無水物のモル比は 0.9～1.1 の範囲にする必要がある。
- 10 ある。本発明のポリアミド酸あるいはポリイミドの分子末端を封止する場合以下の 2 通りに分けられる。すなわち、ジアミン化合物が過剰で、末端を芳香族ジカルボン酸無水物で封止する場合、
- 15 ジアミン化合物 1 モル当たり、テトラカルボン酸二無水物は 0.9～1.0 モル未満、芳香族ジカルボン酸無水物は 0.001～1.0 モルである。一方、酸二無水物が過剰で、末端を芳香族モノアミンで封止する場合、テトラカルボン酸二無水物 1 モル当たり、
- 20 ジアミン化合物は 0.9～1.0 モル未満、芳香族モノアミンは 0.001～1.0 モルである。

- 20 このようにして、分子量を調節し、かつ分子末端を封止したポリマーについては溶融流動性に優れ、溶融成形加工が可能となる。

- 25 また、全ジアミン化合物と酸二無水物のモル比を 0.9～1.1 にした場合、得られるポリアミド酸あるいはポリイミドの分子量は、以下の通りとなる。すなわち、ポリアミド酸の場合は、N-メチル-2-ピロリドン溶媒中、濃度 0.5 g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が 0.1～3.0 dl/g であり、ポリイミドの場合は p-クロロフェノール/フェノール = 9/1 (重量)

の混合溶媒中、濃度 0.5 g/dl 、 35°C で測定した対数粘度の値が $0.1 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ である。

本発明のポリイミドが共重合体である場合、その共重合体を構成する2種以上の繰り返し単位の定序性や規則性に、制限があってもなくてもよく、共重合体の種類はランダム、交互およびブロックのいずれでも差し支えない。よってジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物が併せて3種以上からなる場合、それぞれの添加順序は任意であり、それら原料の添加方法も一括または分割いずれにすることも任意である。また、4種のNBDA異性体組成比が異なる2種以上のジアミン異性体混合物を使用すれば、ランダム共重合であっても、局所的にジアミン組成が偏ったポリマーを生成することが可能である。

重合反応を行うに当たり、各原料を重合反応系内に添加する方法については特に制限はないが、

15 イ) ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させた後、ジカルボン酸無水物あるいはモノアミンを添加して反応させる方法、

ロ) ジアミン化合物にジカルボン酸無水物類を添加して反応させた後、テトラカルボン酸二無水物を添加し、更に反応を続ける方法、
20

ハ) テトラカルボン酸二無水物にモノアミンを加えて反応させた後、ジアミン化合物を添加し、更に反応を続ける方法、

ニ) テトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物と、ジカルボン酸無水物またはモノアミンを同時に添加し、反応させる方法、等
25 が挙げられ、いずれの添加方法をとっても差し支えない。

反応は、通常、溶媒中で行う。溶媒としては、

- a) フェノール系溶媒である、フェノール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、
- 5 b) 非プロトン性アミド系溶媒である、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチル
- 10 ホスホロトリアミド、
- c) エーテル系溶媒である、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、テトラヒドロフラン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1, 4-ジオキサン、
- 15 d) アミン系溶媒である、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソホロン、ペリジン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン
- 20 e) その他の溶媒である、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルエーテル、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素、アニソール、

が挙げられる。これらの溶媒は、単独または2種以上混合して用いても差し支えない。また、下記 f)、g)、h) と i) 項に示す

25 溶媒を用いて、それら1種または2種以上とを更に混合して用いることもできる。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で

相互に溶解するような溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなく不均一でも差し支えない。

これらの溶媒中で行う反応の濃度（以下、重合濃度と称する。）は、なんら制限はない。本発明では、溶媒中で行う重合濃度を、
5 用いた全溶媒の全重量と、用いた全ジアミンおよび全テトラカルボン酸二無水物を合わせた全重量との総重量に対する用いた全ジアミンおよび全テトラカルボン酸二無水物を合わせた全重量の割合を百分率で示した値と定義する。好ましい重合濃度は、5～40%であり、更に好ましくは、10～30%である。

- 10 反応は、溶媒中で行うのが好ましいが、以下に示す方法、
- イ）ジアミンやテトラカルボン酸二無水物をそれらの融点以上で融液状態で反応させる方法（一般的には、溶融重合法、融液重合法等と称される。）、
- ロ）ジアミンやテトラカルボン酸二無水物を加熱減圧等によって
15 気化させた状態で反応させる方法（一般的には、スパッタ法、真空蒸着法等と称される。）、
- ハ）ジアミンやテトラカルボン酸二無水物に光、超音波やプラズマ等のエネルギーを外部より与えて活性化して反応させる方法、
- ニ）前述の溶液法などでポリアミド酸あるいはポリイミドのオリ
20 ゴマーを生成した後に、無溶媒下、固相重合によって反応させる方法、
- ホ）ジアミンとテトラカルボン酸から塩モノマー（ナイロン塩）を生成・単離したのち、無溶媒下、固相重合によって反応させる方法、
- 25 等を実施することもできる。

繰り返し単位が式(1)で示されるポリアミド酸、および式(1)

の繰り返し単位を有し、あるいはその分子末端が封止されているポリアミド酸を得る反応で、特に好ましい溶媒は、上記b)項の非プロトン性アミド系溶媒とc)項のエーテル系溶媒が挙げられる。反応温度、反応時間および反応圧力には、特に制限はなく公知の条件が適用できる。すなわち、反応温度は、およそその範囲として、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましいが、更に好ましくは、氷冷温度付近から 50°C 前後の範囲であり、実施面で最も好ましく実用的には室温である。また、反応時間は、使用するモノマーの種類、溶媒の種類、および反応温度により異なるが、 $1 \sim 48$ 時間が好ましい。更に好ましくは $2, 3$ 時間から十数時間前後であり、実施面で最も好ましくは、 $4 \sim 10$ 時間である。また更に、反応圧力は常圧で十分である。

繰り返し単位が式(2)で示されるポリイミド、および式(2)の繰り返し単位を有し、あるいは分子末端が封止されているポリイミドは、上記の方法で得られたポリアミド酸を、公知の方法で脱水イミド化反応を行うことにより得られる。その方法は化学イミド化法と熱イミド化法に大別でき、それら両者を併用した方法をも含めて、全ての脱水イミド化法が適用できる。

化学イミド化法は、上記の方法で得られたポリアミド酸と加水分解能を有する脱水剤とを反応させて化学的に脱水を行う。用いられる脱水剤は、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物で代表される脂肪族カルボン酸無水物、ポリリン酸、および五酸化リンで代表されるリン酸誘導体、もしくはそれら酸類の混合酸無水物、塩化メタンスルホン酸、五塩化リンおよび塩化チオニルで代表される酸塩化物が挙げられる。これら脱水剤は単独または2種以上混合して用いても差し支えない。それら脱水剤の使用量は、用いる

全ジアミンの全量 1 モルに対して、2 ～ 10 モルである。好ましくは 2 . 1 ～ 4 モルである。

また、化学イミド化法では、塩基触媒を共存させて行うこともできる。用いられる塩基触媒は、上記 e) 項のアミン系溶媒が塩
5 基触媒としても用いることができる。それら以外にも、イミダゾール、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン等の有機塩基、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムで代表される無機塩基が挙げられる。これら触媒の使用量は、用いる全
10 ジアミンの全量 1 モルに対して、0 . 001 ～ 0 . 50 モルである。好ましくは 0 . 05 ～ 0 . 2 モルである。

化学イミド化法の反応温度、反応時間および反応圧力は、特に制限はなく公知の条件が適用できる。すなわち、反応温度は、-10 ～ 120℃前後が好ましく、更に好ましくは、室温付近から
15 70℃前後の範囲であり、実施面で最も好ましく実用的なのが室温である。また、反応時間は、使用する溶媒の種類やそれ以外の反応条件により異なるが、およそ 1 ～ 24 時間が好ましい。更に好ましくは、2 ～ 10 時間前後である。反応圧力は常圧で十分である。雰囲気は空気、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンが用い
20 られ特に制限はないが、好ましくは不活性気体である窒素やアルゴンを選択する。

熱イミド化法は、

- イ) 上記の方法で得られたポリアミド酸を加熱して熱的に脱水を行う方法、
- 25 ロ) ポリアミド酸を得ずに、ポリアミド酸を得る重合反応と脱水イミド化反応を同時に進行させるため、用いるモノマー類とジカ

ルボン酸無水物類とを溶媒中に溶解もしくは懸濁した状態のまま、直ちに加熱して熱的に脱水を行う方法、
によって実施できる。上記イ)項では、ポリアミド酸が、溶媒中に溶解した状態の溶液、分散した懸濁液、およびそれら溶液または
5 は懸濁液から単離されたポリアミド酸の粉や顆粒状固体等、いずれの形態でもよい。また、溶液または懸濁液を加熱する場合、脱水イミド化反応を伴いながら用いた溶媒の蒸発除去がなされても、溶媒が還流するようにしてもよい。前者はフィルムの製膜などに最もよく適用され、後者は反応器内での脱水イミド化反応など
10 に適している。上記ロ)項の方法で使用する特に好ましい溶媒は、上記 a) 項のフェノール系溶媒である。

また、熱イミド化方法は、化学イミド化法と同様、塩基触媒を共存させて行うこともできる。用いられる塩基触媒およびその使用量は、上記化学イミド化法での記載と同じである。

15 更に、脱水イミド化反応によって生成する水を系外に除く為に、別の溶媒を共存させることもできる。ここで用いられる溶媒は、
f) ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、m-ジクロルベンゼン、p-ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、o-ジブ
20 モベンゼン、m-ジブromoベンゼン、p-ジブromoベンゼン、o-クロルトルエン、m-クロルトルエン、p-クロルトルエン、o-ブromotルエン、m-ブromotルエン、およびp-ブromotルエン、
が挙げられる。

25 これら溶媒は、単独または2種以上混合して用いても差し支えない。また、上記 a) から e) 項、および下記 g) から i) 項に

示す溶媒を用いて、それら 1 種または 2 種以上とを更に混合して用いることもできる。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で相互に溶解するような溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなく不均一でも差し支えない。それら脱水剤の
5 使用量は、なんら制限はない。

熱イミド化法の反応温度、反応時間および反応圧力には、特に制限はなく公知の条件が適用できる。すなわち、反応温度は、80～400℃前後が適用でき、好ましくは100～300℃前後であり、実施面で最も好ましく実用的なのが150～250℃前後
10 後である。また、反応時間は使用する溶媒の種類やそれ以外の反応条件により異なるが、0.5～24時間が好ましく、更に好ましくは2～10時間前後である。更に、反応圧力は常圧で十分である。雰囲気は空気、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンが用いられ特に制限はないが、好ましくは不活性気体である窒素やアルゴンを選択する。
15

化学イミド化法と熱イミド化法とを併用した方法としては、
イ) 上記化学イミド化法の実施において加熱を同時に行う方法、
ロ) 上記熱イミド化方法を行う際に、化学イミド化で用いる脱水剤を共存させる方法、
20 が挙げられる。

本発明のポリイミドから得られる溶液または懸濁液は、本発明のポリイミドの溶液加工や熔融成形加工などの賦形において重要である。溶液または懸濁液は、本発明のポリイミドと化学的な反応を起こさない溶媒を用いて、調製することができる。

25 用いることが可能な溶媒は、上記 a) 項から e) 項、および f) 項記載の溶媒に加えて、

- g) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、フルオロベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、
- 5 h) 水、そして上記 e) 項のアミン系溶媒、イミダゾール、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、および炭酸水素ナトリウムを含む水溶液、
- 10 i) シリコン油、機械油、作動油、灯油、ガソリン、ジェット燃料、
- が挙げられる。

- それら溶媒は、単独または2種以上混合して用いても差し支えない。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で相互に溶解するような溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなくとも差し支えない。
- 15

- 本発明のポリイミドを含有する溶液または懸濁液の調製は任意であり、特別な制限はない。すなわち、調製条件における温度、時間、濃度および圧力にも制限が無く、また攪拌、混合および分散などの調製の手段も公知の方法が適用でき、更に調製方法も同様である。調製方法を具体的に示すと、
- 20

- イ) 本発明のポリイミドを合成する際に得られた反応終了後の溶液または懸濁液をそのまま用いる方法、
- 25 ロ) 本発明のポリイミドを一度単離し粉末、顆粒、または塊状で得た後、それらを上記溶媒に溶解または分散させる方法、

が挙げられる。調製時には分散促進剤や乳化剤を添加することもできる。

上記によって得られた本発明のポリイミドを含有する溶液または懸濁液は、それら同士を混合して用いることができる。具体的な方法を述べると、重合反応終了したポリアミド酸溶液同士を
5 混合したり、得られたポリイミド粉同士やそれらの溶液同士、あるいは溶液と粉を、公知の方法で混合することである。混合する双方の溶液や粉は、繰り返し単位の種類、分子量や分子量分布、溶液の場合はその濃度、そして混合比にはなんら制限はなく、混合
10 条件やその方法もまったく制限はない。

本発明のポリイミドは、溶融成形加工が可能である。適用可能な成形方法は、押出成形、射出成形、圧縮成形、焼結成形、ブロー成形、真空成形、回転成形、粉末成形、反応射出成形、積層成形、および注形成形が用いられる。

15 本発明のポリイミドは、本発明の目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニルABS樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、PTFE、セルロイド、ポリアリレート、ポリエーテル
20 ニトリル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニルスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、変性ポリフェニレンオキシド、および本発明以外のポリイミド、または他の熱硬化性樹脂、例えば熱硬化性
25 ポリブタジエン、ホルムアルデヒド樹脂、アミノ樹脂、ポリウレタン、シリコン樹脂、SBR、NBR、不飽和ポリエステル、

エポキシ樹脂、ポリシアネート、フェノール樹脂、およびポリビスマレイミド等と目的に応じて一種もしくは２種以上の樹脂を適当量ブレンド化またはアロイ化することも可能である。それらの方法は特に限定されず公知の方法が適用できる。

- 5 本発明のポリイミドは、本発明の目的を損なわない範囲で各種充填剤もしくは添加剤と混合してもよい。それらの例を挙げると、グラファイト、カーボランダム、ケイ石粉、二硫化モリブデン、フッ素系樹脂などの耐摩耗性向上剤、三酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の難燃性向上剤、クレー、マイカ
- 10 等の電気的特性向上剤、アスベスト、シリカ、グラファイト等の耐トラッキング向上剤、硫酸バリウム、シリカ、メタケイ酸カルシウム等の耐酸性向上剤、鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉、銅粉等の熱伝導度向上剤、その他ガラスビーズ、ガラス球、タルク、ケイ藻土、アルミナ、シラスバルン、水和アルミナ、金属酸化物、
- 15 着色料、および顔料等である。混合方法は特に限定されず公知の方法が適用できる。

実施例

- 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。しかしながら、
- 20 ら、本発明はこれによって何ら制限を受けるものではない。

実施例中に共通する各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

1) ポリイミドの対数粘度；

- サンプル 0.50 g を p-クロロフェノールとフェノールの混合溶媒（90：10 重量比）100 ml に加熱溶解した後、35℃
- 25 に冷却後測定した。

2) ポリアミド酸の対数粘度;

ポリアミド酸の固形分濃度が 0.5 g/dl になるように N-メチル-2-ピロリドンに溶解した後、 35°C に冷却後測定した。

3) 熔融流動開始温度;

- 5 島津製作所社製高化式フローテスター、CFT500A型を用い、ダイ径 $1.0 \text{ mm} \times$ 同長 10 mm 、荷重 100 kgf/cm^2 、予熱時間 5 分、昇温速度 5°C/分 で測定した。

4) 熔融粘度;

- 10 島津製作所社製高化式フローテスター、CFT500A型を用い、ダイ径 $1.0 \text{ mm} \times$ 同長 10 mm 、荷重 100 kgf/cm^2 、予熱時間 5 分で測定した。

5) 5%重量減少温度 (T_d5);

島津製作所社製DTA-TG、DT-40M型を用い、空气中、昇温速度 10°C/分 で測定した。

- 15 6) ガラス転移温度 (T_g);

島津製作所社製DSC、DT-41M型を用い、窒素気流下、昇温速度 16°C/分 で測定した。

7) 引張強度 (TS)、破断伸度 (EL)、および引張弾性率 (TM);

- 20 島津製作所社製EZ-TEST-100Nを用い、ASTM-D-822に準拠して測定した。

8) 誘電率;

- 25 ヒューレット・パッカード社製LCRメータ、HP-4284A (ブリッジ方式) 型を用い、電極形状 38 mm 、周波数 1 MHz で JIS-K6911に基づき測定した。

9) 抵抗率 (体積・表面);

ヒューレット・パカード社製高電圧測定器HP-4339A/16008Bを用い、電極形状38mm、電圧500Vで測定した。

10) イエローネスインデックス(YI);

- 5 スガ試験機社製カラーコンピュータ、SM-5型を用い、透過光で測定した。

11) 複屈折率;

メトリコン社製プリズムカップラー、2010型を用い、波長633および1300nmで測定した。

- 10 12) 屈折率;

前11)項と同様の方法で測定した。

13) E型機械粘度;

東京計機社製E型機械粘度計を使用し、25℃で測定した。

14) フィルムのカール値R;

- 15 直径50mm、厚さ50 μ mの円形のフィルムを100℃で10分間乾燥した後、23℃、湿度50%の恒温室に24時間放置後、円の中心部にもりあがる高さR(Rの単位はmm)を求めて曲率長として数値化した。数値が大きいほどカール性が強く、0に近づくほど平坦なフィルムである。

- 20 また、実施例・比較例およびそれらの表中で共通に使用する原料および溶媒の略号は次に示すとおりである。

イ) 必須ジアミン

- NBDA;(2S, 5S)-ジアミノメチル-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、(2S, 5R)-ジアミノメチル-ピシクロ
25 [2.2.1]ヘプタン、(2S, 6R)-ジアミノメチル-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、および(2S, 6S)-ジアミノ

メチルービスクロ[2. 2. 1]ヘプタンの原料混合体

(2 S, 5 S) - N B D A ; (2 S, 5 S) - ジアミノメチルー
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン

(2 S, 5 R) - N B D A ; (2 S, 5 R) - ジアミノメチルー
5 - ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン

(2 S, 6 R) - N B D A ; (2 S, 6 R) - ジアミノメチルー
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン

(2 S, 6 S) - N B D A ; (2 S, 6 S) - ジアミノメチルー
ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン

10 尚、原料異性体混合比は、

(2 S, 5 S) - N B D A : (2 S, 5 R) - N B D A : (2 S, 6 R) - N B D A : (2 S, 6 S) - N B D A

= 26 % : 37 % : 18 % : 19 %

である。

15 ロ) テトラカルボン酸二無水物

P M D A ; ピロメリット酸二無水物

B P D A ; 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸
二無水物

B T D A ; 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボ
20 ン酸二無水物

O D P A ; ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二
無水物

6 F D A ; 2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) -
1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物

25 ハ) ジカルボン酸無水物

P A ; フタル酸無水物

二) 溶媒

NMP ; N-メチル-2-ピロリドン

DMAc ; N,N-ジメチルアセトアミド

クレゾール ; p-クレゾールとm-クレゾールの混合物

5 [合成例]

本発明で使用するNBDAの異性体混合物は下記の合成例等に従って得られた。これらの合成例を各々組み合わせることでNBDAの異性体組成比を種々変更したジアミン異性体混合物が得られる。

10 合成例 1

ジャケットおよび下部に抜き出しコックを付けた内径25mm、高さ200mmのガラス製円筒型カラムに、NBDAの原料異性体混合物を装入し、少量の種結晶を添加して-15℃まで冷却して全体を完全に凝固させた。その後、下部の抜き出しコックを開放し、昇温速度5℃/hr以下で昇温した。回収した液相部は-15から6℃未満までを留分1、6℃で保持している時の回収液を留分2、6～12℃までを留分3、12～17℃までを留分4、17～20℃未満までを留分5、20℃で保持している時を留分6、20～25℃までを留分7とし、全体を7留分で分取した。

15 各留分の異性体組成比を液体クロマトグラフによる分析方法で分析した。全留出分の50%までの異性体組成は、(2S, 5S)-NBDAが30%、(2S, 5R)-NBDAが42%、(2S, 6R)-NBDAが13%、(2S, 6S)-NBDAが15%であった。また、最終留分である留分7では、(2S, 5S)-NBDAが15%、(2S, 5R)-NBDAが22%、(2S, 6R)-NBDAが35%、(2S, 6S)-NBDAが28%

20

25

であった。

尚、N B D A 各異性体の分析は、高速液体クロマトグラフ法によって分析した。条件は以下の通り。

測定装置：日本分光社製 高速液体クロマトグラフィー（P U
5 - 9 8 0 / U V - 9 7 0）

カラム：Y M C A - 3 1 2（O D S） 6 Φ \times 1 5 0 m m \times 3
本

カラム温度：5 0 $^{\circ}$ C

移動相：アセトニトリル / (5 0 . 0 1 m o l / L) - K H ₂ P O
10 ₄ / H ₃ P O ₄ = 1 4 0 0 / 1 8 0 0 / 5 （P H = 2）

流速：0 . 8 m l / m i n

検出波長：2 5 4 n m

合成例 2

ジャケット及び下部に抜出しコックを付けた内径 4 8 m m、高
15 さ 3 0 0 m m のガラス製円筒カラムに N B D A の原料異性体混
合物 5 3 6 . 7 g を装入し、室温から 1 0 $^{\circ}$ C まで 1 時間かけて冷
却した後、種結晶を添加し、引続いて - 5 $^{\circ}$ C まで 3 時間かけて冷
却、その後一夜 - 5 $^{\circ}$ C で保冷して N B D A を完全に凝固させた。
N B D A が完全に凝固したことを確認した後、下部の抜出しコッ
20 クを開放し、昇温速度 5 $^{\circ}$ C / h r 以下で徐々に加熱しながら液相
を回収した。この時合成例 1 と同じく、留分を分割回収し、全部
で 1 2 留分に分取した。全留出量の 4 1 % までの異性体組成比は
（ 2 S , 5 S ） - N B D A が 3 4 % 、（ 2 S , 5 R ） - N B D A が
4 7 % 、（ 2 S , 6 R ） - N B D A が 9 % 、（ 2 S , 6 S ） - N B
25 D A が 1 0 % であった。また、最終留分である留分 1 2 では、（ 2
S , 5 S ） - N B D A が 5 % 、（ 2 S , 5 R ） - N B D A が 7 % 、

(2 S, 6 R) - N B D A が 4 5 %、(2 S, 6 S) - N B D A が 4 3 % であった。

合成例 3

合成例 2 と同様の装置に、N B D A の異性体混合物 ((2 S, 5 S) - N B D A : 1 4 %、(2 S, 5 R) - N B D A : 2 0 %、
(2 S, 6 R) - N B D A : 3 4 %、(2 S, 6 S) - N B D A : 3 2 %) 4 2 7 . 7 g を装入し、5 °C まで冷却して全体を完全に凝固させた。その後、1 5 °C から 4 0 °C まで適宜昇温して液相を
6 留分回収した。この時、最終留分である留分 6 では (2 S, 5 S) - N B D A が 6 %、(2 S, 5 R) - N B D A が 8 %、(2 S, 6 R) - N B D A が 4 8 %、(2 S, 6 S) - N B D A が 3 8 %
であった。

合成例 4

合成例 2 と同様の装置に、N B D A の異性体混合物 ((2 S, 5 S) - N B D A : 5 %、(2 S, 5 R) - N B D A : 7 %、(2 S, 6 R) - N B D A : 4 4 %、(2 S, 6 S) - N B D A : 4 4 %)
1 1 5 . 0 g を装入し、5 °C まで冷却して全体を完全に凝固させた。その後、3 0 ~ 4 0 °C まで適宜昇温して液相を留分、および最終の残留固形物 5 3 . 7 g を回収した。この残留固形物の異性体組成は (2 S, 5 S) - N B D A が 2 %、(2 S, 5 R) - N B D A が 4 %、(2 S, 6 R) - N B D A が 5 4 %、(2 S, 6 S) - N B D A が 4 0 % であった。

合成例 5

(2 S, 5 S) - N B D A : 2 %、(2 S, 5 R) - N B D A : 4 %、(2 S, 6 R) - N B D A : 5 4 %、(2 S, 6 S) - N B D A : 4 0 % の N B D A 混合物 6 6 . 0 g と、(2 S, 5 S) - N

BDA : 6 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 8 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 48 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 38 %のNBD A混合物 88.3 gを混合して、(2 S, 5 S) - NBD A : 21 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 29 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 28 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 22 %のNBD A混合物 154.3 gを得た。

合成例 6

合成例 2 で得られた異性体組成比が(2 S, 5 S) - NBD A : 34 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 47 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 9 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 10 %のNBD A異性体混合物を、光学分割用カラムを通すことにより、異性体組成比が(2 S, 5 S) - NBD A : 92 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 5 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 2 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 1 %のNBD A異性体混合物、および異性体組成比が(2 S, 5 S) - NBD A : 3 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 94 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 2 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 1 %のNBD A異性体混合物を得た。

合成例 7

合成例 4 で得られた異性体組成比が(2 S, 5 S) - NBD A : 2 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 4 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 54 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 40 %のNBD A異性体混合物を、光学分割用カラムを通すことにより、異性体組成比が(2 S, 5 S) - NBD A : 0 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 1 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 97 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 2 %のNBD A異性体混合物、および異性体組成比が(2 S, 5 S) - NBD A : 1 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 1 %、

(2S, 6R) - NBD A : 2 %、(2S, 6S) - NBD A : 96 % の NBD A 異性体混合物を得た。

実施例 1

攪拌機、温度計および窒素導入管を備えたフラスコに、PMD
5 A 3 2 . 5 5 g (0 . 1 4 9 2 5 m o l) と NMP 9 0 g を装入し、窒素気流下、室温で攪拌した。ここへ合成例 2 で得られた NBD A 異性体混合物 ((2S, 5S) - NBD A : 34 %、(2S, 5R) - NBD A : 47 %、(2S, 6R) - NBD A : 9 %、(2S, 6S) - NBD A : 10 %) のジアミン混合物 23 . 14 g
10 (0 . 1 5 m o l) および NMP 39 . 94 g の混合溶液を 90 分間で徐々に滴下した。その後 60 °C まで昇温し、更に 6 時間攪拌した。冷却後、得られたポリアミド酸の対数粘度は 0 . 57 d l / g、E 型機械粘度は 24000 mPa · s であった。

得られたワニスを、ガラス板上にキャストし、窒素気流下で室
15 温から 250 °C まで 2 時間、250 °C で 2 時間焼成して厚さ約 50 μm のポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの外観は無色透明でフレキシブルなものであるが、そのままの状態では大きなカールが発生した。そのカール値 R は 20 mm であった。このフィルムのイエローネスインデックス (YI) は 4、
20 屈折率は 1 . 58、複屈折率は 0 . 0185 であった。ガラス転移温度 (Tg) は 302 °C、5 % 重量減少温度 (Td5) は 421 °C であった。更に、機械物性として、引張強度 (TS) は 9 . 6 kgf / mm²、引張弾性率 (TM) は 181 kgf / mm²、伸度 (EL) は 9 % であった。また、誘電率は 3 . 00、体積抵抗
25 率は 10¹⁶ Ω · cm、表面抵抗は 10¹⁶ Ω であった。これらの結果は表 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 における N B D A 異性体混合物を、合成例 4 で得られた N B D A 異性体混合物 ((2 S, 5 S) - N B D A : 2 %、(2 S, 5 R) - N B D A : 4 %、(2 S, 6 R) - N B D A : 5 4 %、
5 (2 S, 6 S) - N B D A : 4 0 %) に変更した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。ここで得られた、ポリアミド酸の対数粘度は 0 . 3 4 d l / g であり、ワニスの E 型機械粘度は 9 2 5 0 m P a · s であった。

更に、実施例 1 と同じくして、このポリアミド酸から得られた
10 ポリイミドフィルムは、僅かながら濁りが見られた。このポリイミドフィルムを広角 X 線回折で分析したところ、小さな回折ピークが見られたことから、このポリイミドフィルムは極一部分結晶化しているものと考えられる。広角 X 線回折を図 1 に示す。また、カール値 R は 0 であり、ほぼ平坦であった。さらにこのポリイミ
15 ドフィルムの Y I は 4、屈折率は 1 . 5 2、複屈折率は 0 . 0 1 2 2 であった。また、T g は 2 7 0 °C、T d 5 は 4 3 4 °C、T S は 5 . 1 k g f / m m ²、T M は 2 1 1 k g f / m m ²、E L は 4 % であった。誘電率は 3 . 1、体積抵抗率は 1 0 ¹⁶ Ω · c m、表面抵抗率は 1 0 ¹⁶ Ω であった。これらの結果は表 1 に示す。

20 実施例 3

実施例 1 における N B D A 異性体混合物を、合成例 5 で得られた N B D A 異性体混合物 ((2 S, 5 S) - N B D A : 2 1 %、(2 S, 5 R) - N B D A : 2 9 %、(2 S, 6 R) - N B D A : 2 8 %、(2 S, 6 S) - N B D A : 2 2 %) に変更した以外は実
25 施例 1 と全く同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。ここで得られた、ポリアミド酸の対数粘度は 0 . 4 2 d l / g であり、ワニ

スのE型機械粘度は24550 mPa・sであった。更に、実施例1と同じくして、このポリアミド酸から得られたポリイミドフィルムは、カール値Rが0であり、ほぼ平滑で、カール・反りは観察されなかった。さらにこのポリイミドフィルムのYIは6、
5 屈折率は1.55、複屈折率は0.0146であった。また、Tgは282℃、Td5は436℃、TSは9.1 kgf/mm²、TMは160 kgf/mm²、ELは8%であった。誘電率は2.9、体積抵抗率は10¹⁶ Ω・cm、表面抵抗率は10¹⁶ Ωであった。これらの結果は表1に示す。

10 実施例 4

実施例1におけるNBDA異性体混合物を、原料であるNBDA異性体混合物（すなわち、(2S, 5S) - NBDA = 26%、(2S, 5R) - NBDA = 37%、(2S, 6R) - NBDA = 18%、(2S, 6S) - NBDA = 19%）に変更した以外
15 は実施例1と全く同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。ここで得られた、ポリアミド酸の対数粘度は0.51 dl/gであり、ワニスのE型機械粘度は29850 mPa・sであった。更に、実施例1と同じくして、このポリアミド酸から得られたポリイミドフィルムは、ほぼ平滑だが、カール値Rは4 mmであり、僅か
20 ながらカール・反りは観察された。さらにこのポリイミドフィルムのYIは6、屈折率は1.56、複屈折率は0.0144であった。また、Tgは291℃、Td5は426℃、TSは9.5 kgf/mm²、TMは170 kgf/mm²、ELは7%であった。誘電率は3.0、体積抵抗率は10¹⁶ Ω・cm、表面抵抗率は1
25 0¹⁶ Ωであった。これらの結果は表1に示す。

実施例 5

実施例 1 における N B D A 異性体混合物を、(2 S , 5 S) - N B D A = 1 8 % 、 (2 S , 5 R) - N B D A = 1 9 % 、 (2 S , 6 R) - N B D A = 2 6 % 、 (2 S , 6 S) - N B D A = 3 7 %) に変更した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。ここで得られた、ポリアミド酸の対数粘度は 0 . 5 5 d l / g であり、ワニスの E 型機械粘度は 3 0 0 2 0 m P a · s であった。更に、実施例 1 と同じくして、このポリアミド酸から得られたポリイミドフィルムは、ほぼ平滑だが、カール値 R は 5 m m であり、僅かながらカール・反りは観察された。さらにこの
10 ポリイミドフィルムの Y I は 5 、屈折率は 1 . 5 6 、複屈折率は 0 . 0 1 4 5 であった。また、T g は 2 9 2 ° C 、T d 5 は 4 2 6 ° C 、T S は 9 . 7 k g f / m m ² 、T M は 1 6 8 k g f / m m ² 、E L は 7 % であった。誘電率は 3 . 0 、体積抵抗率は 1 0 ¹⁶ Ω · c m 、表面抵抗率は 1 0 ¹⁶ Ω であった。これらの結果は表 1 に示す。

15 比較例 1

実施例 1 における N B D A 異性体混合物を、合成例 6 で得られた N B D A 異性体混合物 ((2 S , 5 S) - N B D A : 9 2 % 、 (2 S , 5 R) - N B D A : 5 % 、 (2 S , 6 R) - N B D A : 2 % 、 (2 S , 6 S) - N B D A : 1 %) に変更した以外は実施例 1 と
20 全く同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。ここで得られた、ポリアミド酸の対数粘度は 0 . 5 0 d l / g であり、ワニスの E 型機械粘度は 2 8 7 5 0 m P a · s であった。得られたポリアミド酸ワニスを実施例 1 と同じくガラス板にキャストし、窒素気流下で 2 5 0 ° C / 2 時間焼成したが、一部白濁結晶化し、かつ非常に
25 脆く、ポリイミドフィルムとして得ることができなかった。これらの結果は表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 における N B D A 異性体混合物を、合成例 6 で得られた N B D A 異性体混合物 ((2 S , 5 S) - N B D A : 3 % 、 (2 S , 5 R) - N B D A : 9 4 % 、 (2 S , 6 R) - N B D A : 2 % 、
5 (2 S , 6 S) - N B D A : 1 %) に変更した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。ここで得られた、ポリアミド酸の対数粘度は 0 . 2 1 d l / g であり、ワニスの E 型機械粘度は 7 7 3 0 m P a ・ s であった。得られたポリアミド酸ワニスを実施例 1 と同じくガラス板にキャストし、窒素気流下で
10 2 5 0 ° C / 2 時間焼成したが、非常に脆く、ポリイミドフィルムとして得ることができなかった。これらの結果は表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 における N B D A 異性体混合物を、合成例 7 で得られた N B D A 異性体混合物 ((2 S , 5 S) - N B D A : 0 % 、 (2 S , 5 R) - N B D A : 1 % 、 (2 S , 6 R) - N B D A : 9 7 % 、
15 (2 S , 6 S) - N B D A : 2 %) に変更した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。ここで得られた、ポリアミド酸の対数粘度は 0 . 4 4 d l / g であり、ワニスの E 型機械粘度は 1 5 8 5 0 m P a ・ s であった。得られたポリアミド
20 酸ワニスを実施例 1 と同じくガラス板にキャストし、窒素気流下で 2 5 0 ° C / 2 時間焼成したが、一部白濁結晶化し、かつ非常に脆く、ポリイミドフィルムとして得ることができなかった。これらの結果は表 1 に示す。

比較例 4

25 実施例 1 における N B D A 異性体混合物を、合成例 7 で得られた N B D A 異性体混合物 ((2 S , 5 S) - N B D A : 1 % 、 (2

S, 5 R) - N B D A : 1 %、(2 S, 6 R) - N B D A : 2 %、
(2 S, 6 S) - N B D A : 9 6 %) に変更した以外は実施例 1
と全く同様にしてポリアミド酸ワニスを得た。ここで得られた、
ポリアミド酸の対数粘度は 0 . 1 8 d l / g であり、ワニスの E
5 型機械粘度は 5 1 3 0 m P a · s であった。得られたポリアミド
酸ワニスを実施例 1 と同じくガラス板にキャストし、窒素気流下
で 2 5 0 ° C / 2 時間焼成したが、非常に脆く、ポリイミドフィル
ムとして得ることができなかった。これらの結果は表 1 に示す。

表 1

実施例	NBDA異性体組成 (%) (2S, 5S) : (2S, 5R) : (2S, 6R) : (2S, 6S)	酸二無水物	η_{inh} *1 (dl/g)	E型機械粘度 (mPa · s)	Y I *2	屈折率	複屈率	T g *3 (°C)	T d 5 *4 (°C)
1	34 : 47 : 9 : 10	PMDA	0.57	24000	4	1.58	0.0186	302	421
2	2 : 4 : 54 : 40	↑	0.34	9250	4	1.52	0.0122	270	434
3	21 : 29 : 28 : 22	↑	0.42	24550	6	1.55	0.0146	282	436
4	26 : 37 : 18 : 19	↑	0.51	29850	6	1.56	0.0144	291	426
5	18 : 19 : 26 : 37	↑	0.55	30020	5	1.56	0.0145	292	426
比較例									
1	92 : 5 : 2 : 1	PMDA	0.50	28750	フィルム化不能のため未測定				
2	3 : 94 : 2 : 1	↑	0.21	7730	↑				
3	0 : 1 : 97 : 2	↑	0.44	15850	↑				
4	1 : 1 : 2 : 94	↑	0.18	5130	↑				

表1の続き

実施例	TS #5 (kgf/mm ²)	TM #6 (kgf/mm ²)	E L #7 (%)	誘電率	体積抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	表面抵抗値 (Ω)	カール値 R #8 (mm)
1	9.6	181	9	3.0	10^{16}	10^{16}	20
2	5.1	211	4	3.1	10^{16}	10^{16}	0
3	9.1	160	8	2.9	10^{16}	10^{16}	0
4	9.5	170	7	3.0	10^{16}	10^{16}	4
5	9.7	168	7	3.0	10^{16}	10^{16}	5
比較例	フィルム化不能のため未測定						
1~4	フィルム化不能のため未測定						

- *1 ポリアミド酸の対数粘度
 *2 イエローネインデックス
 *3 ガラス転移温度
 *4 5%重量減少温度
 *5 引張強度
 *6 引張弾性率
 *7 伸度
 *8 フィルムのカール性 (曲率長) を表す

実施例 6

攪拌機、温度計、窒素導入管、および冷却器を備えたフラスコに、合成例 2 で得られた NBD A 異性体混合物 ((2 S, 5 S) - NBD A : 34 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 47 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 9 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 10 %) 15 5.43 g (0.1 mol)、PMD A 21.59 g (0.099 mol)、PA 0.15 g (0.01 mol)、およびクレゾール 148.96 g を装入した。この反応系を室温から 200℃まで約 2 時間で昇温し、その後 200℃で 4 時間反応した。反応終了後、反応系を室温まで戻し、高速攪拌下のメタノール 500 ml 10 に排出してポリイミド粉を析出させた。このポリイミド粉を濾過回収し、約 1 L のメタノールで十分に洗浄、窒素気流下で 120℃/8 時間、230℃/4 時間乾燥してポリイミド粉 33.3 g を得た (収率 99.2%)。得られたポリイミド粉は淡灰白色で、15 対数粘度は 0.85 dl/g であった。ここで得られた粉体の赤外スペクトルを測定したところ、1780 cm^{-1} 付近と 1720 cm^{-1} 付近にイミド結合に由来する吸収が見られることから、ポリイミドであることが確認された。また、2800~3200 cm^{-1} 付近に脂環式化合物由来のメチレン鎖伸縮振動の吸収が見られることから NBD A 骨格が導入されていることが確認された。20 赤外線スペクトルのチャートを図 2 に示す。また、ここで得られたポリイミド粉の T_g は 285℃、T_{d5} は 374℃であった。更に、このポリイミド粉の熔融流動開始温度は 335℃、380℃における熔融粘度は 3250 Pa·s であった。尚、ここで得られたポリイミド粉は、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに 25 全く不溶であった。

実施例 7 ～ 9

実施例 6 における酸二無水物を表 2 に示す化合物に適宜変更して、ポリイミド粉を得た。ポリイミド粉の収率、対数粘度、 T_g 、 $T_d 5$ 、および熔融流動開始温度、熔融粘度を表 2 に実施例 5 6 の結果と併せて示す。

実施例 10 ～ 15

実施例 6 における NBD A 異性体混合物を、合成例 3 で得られた NBD A 異性体混合物 ((2 S, 5 S) - NBD A : 6 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 8 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 48 %、
10 (2 S, 6 S) - NBD A : 38 %) に変更し、併せて酸二無水物成分を表 2 に示す化合物に適宜変更して、実施例 6 と全く同様にしてポリイミド粉を得た。尚、実施例 11 で得られたポリイミド粉は 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに全く不溶あった。ポリイミド粉の収率、対数粘度、 T_g 、 $T_d 5$ 、および熔融流動
15 開始温度、熔融粘度を表 2 に示す。

実施例 16 ～ 20

実施例 4 における NBD A 異性体混合物を、合成例 5 で得られた NBD A 異性体混合物 ((2 S, 5 S) - NBD A : 21 %、(2 S, 5 R) - NBD A : 29 %、(2 S, 6 R) - NBD A : 2
20 8 %、(2 S, 6 S) - NBD A : 22 %) に変更し、併せて酸二無水物成分を表 2 に示す化合物に適宜変更して、実施例 6 と全く同様にしてポリイミド粉を得た。尚、実施例 16 で得られたポリイミド粉は 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに濃度 20 重量 % で溶解した。ポリイミド粉の収率、対数粘度、 T_g 、 $T_d 5$ 、
25 および熔融流動開始温度、熔融粘度を表 2 に示す。

表 2

実施例	酸二無水物	NBDA 異性体組成比 (%) (2S, 5S) : (2S, 5R) : (2S, 6R) : (2S, 6S)	収率 (%)	η_{inh} *1 (dl/g)	Tg *2 (°C)	Td5 *3 (°C)	熔融流動開始 温度 (°C)	熔融粘度 *4 (Pa · s)
6	PMDA	34 : 47 : 9 : 10	99.2	0.85	285	374	335	3250 (380°C)
7	BPDA	↑	96.7	0.99	254	421	330	1576 (370°C)
8	ODPA	↑	98.1	0.58	214	443	275	1673 (330°C)
9	BTDA	↑	97.2	0.31	218	445	275	982 (330°C)
10	6FDA	↑	96.1	0.44	241	414	315	2814 (370°C)
11	PMDA	6 : 8 : 78 : 38	88.4	0.23	255	427	315	345 (360°C)
12	BPDA	↑	97.0	0.45	234	445	310	2019 (350°C)
13	ODPA	↑	97.8	0.50	205	456	270	2293 (320°C)
14	BTDA	↑	100.0	0.47	218	441	280	3422 (330°C)
15	6FDA	↑	93.9	0.44	232	441	310	4211 (330°C)
16	PMDA	21 : 29 : 28 : 22	96.5	0.43	276		416	445 (370°C)
17	BPDA	↑	97.5	0.66	241	445	325	1285 (370°C)
18	ODPA	↑	98.6	0.50	210	450	280	1131 (330°C)
19	BTDA	↑	98.8	0.38	219	450	285	2275 (330°C)
20	6FDA	↑	96.7	0.51	239	407	315	4497 (330°C)

*1 ポリイミド粉の対数粘度

*2 ガラス転移温度

*3 5%重量減少温度

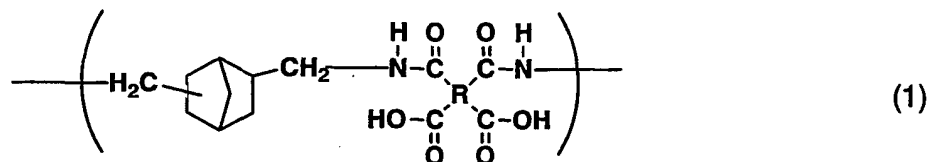
*4 括弧内は測定温度

産業上の利用可能性

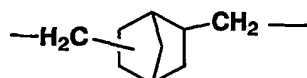
本発明のごとく、脂環式ジアミンであるジアミノメチルービスシクロ[2.2.1]ヘプタン(NBDA)の4つの構造異性体、すなわち(2S, 5S)-NBDA、(2S, 5R)-NBDA、(2S, 6R)-NBDAおよび(2S, 6S)-NBDAの異性体組成比を変更することによって、ポリイミドフィルムあるいはポリイミド粉を得ることが可能であり、また、得られるポリアミド酸あるいはポリイミドの諸物性、例えば耐熱性(T_g)、光学物性(屈折率、複屈折率)、熔融流動性(熔融流動開始温度)、溶剤溶解性等を、さらにはフィルムの形態にした場合は結晶性、反り・カール等を制御することが可能であることを見出した。

請 求 の 範 囲

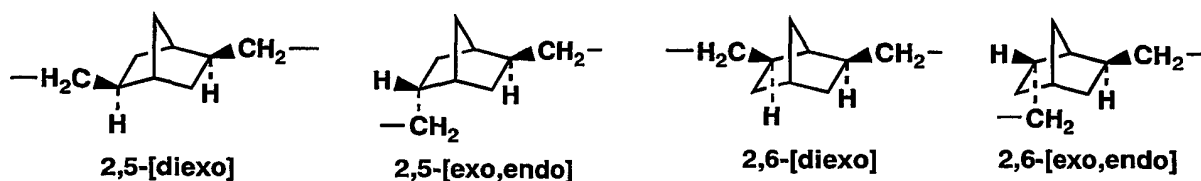
1. 一般式 (1)



(式中、ノルボルナン骨格である



5 は、



で表される 4 成分からなり、その含有量は、

$$1\% \leq 2, 5 - [\text{diexo}] \leq 90\%$$

$$1\% \leq 2, 5 - [\text{exo, endo}] \leq 90\%$$

$$1\% \leq 2, 6 - [\text{diexo}] \leq 90\%$$

$$10 \quad 1\% \leq 2, 6 - [\text{exo, endo}] \leq 90\%$$

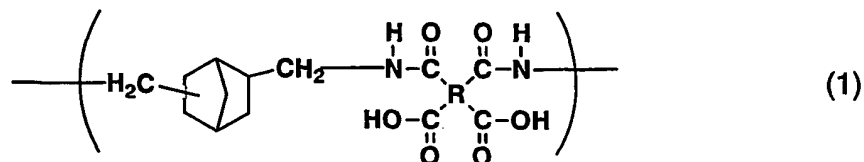
ただし、

$$\begin{aligned} & (2, 5 - [\text{diexo}]) + (2, 5 - [\text{exo, endo}]) \\ & + (2, 6 - [\text{diexo}]) + (2, 6 - [\text{exo, endo}]) \\ & = 100\% \end{aligned}$$

15 である。また、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた 4 個の基を示す。) で表される繰り返し単位

を有するポリアミド酸。

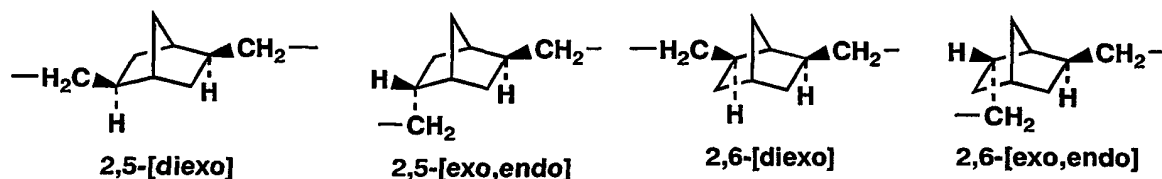
2. 一般式 (1)



(式中、ノルボルナン骨格である



5 は、



で表される 4 成分からなり、その含有量は、

$$10\% \leq 2,5\text{-[diexo]} \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2,5\text{-[exo,endo]} \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2,6\text{-[diexo]} \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2,6\text{-[exo,endo]} \leq 40\%$$

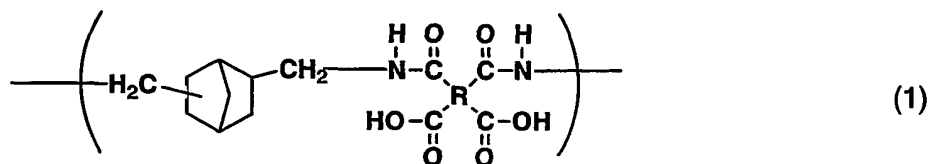
ただし、

$$\begin{aligned} & (2,5\text{-[diexo]}) + (2,5\text{-[exo,endo]}) \\ & + (2,6\text{-[diexo]}) + (2,6\text{-[exo,endo]}) \\ & = 100\% \end{aligned}$$

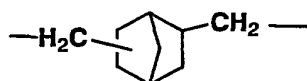
15 である。また、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基から

なる群より選ばれた 4 個の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸。

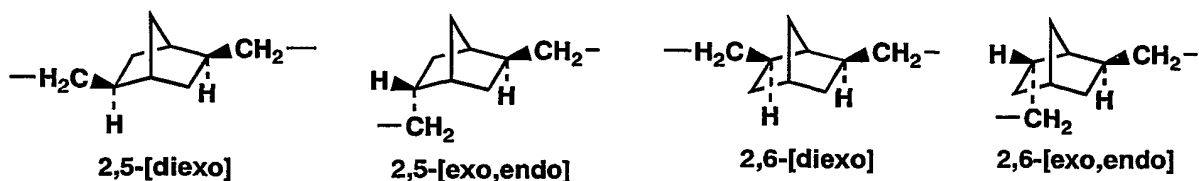
3. 一般式 (1)



5 (式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される 4 成分からなり、その含有量は、

$$20\% \leq 2, 5 - [\text{diexo}] \leq 30\%$$

$$20\% \leq 2, 5 - [\text{exo}, \text{endo}] \leq 30\%$$

10 $20\% \leq 2, 6 - [\text{diexo}] \leq 30\%$

$$20\% \leq 2, 6 - [\text{exo}, \text{endo}] \leq 30\%$$

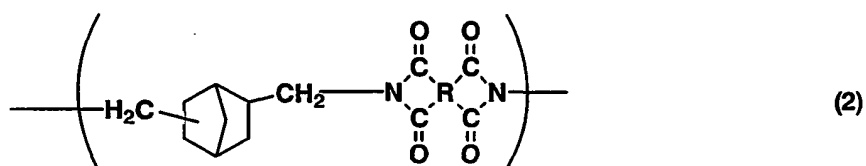
ただし、

$$\begin{aligned} & (2, 5 - [\text{diexo}]) + (2, 5 - [\text{exo}, \text{endo}]) \\ & + (2, 6 - [\text{diexo}]) + (2, 6 - [\text{exo}, \text{endo}]) \\ 15 & = 100\% \end{aligned}$$

である。また、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基から

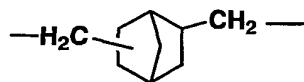
なる群より選ばれた 4 価の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸。

4. 一般式 (2)

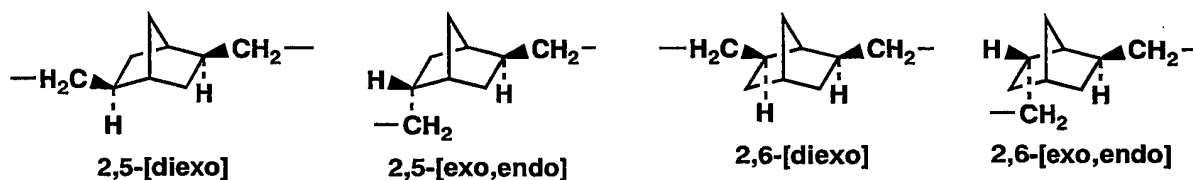


5

(式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される 4 成分からなり、その含有量は、

$$\begin{aligned}
 &1\% \leq 2, 5 - [\text{diexo}] \leq 90\% \\
 &1\% \leq 2, 5 - [\text{exo, endo}] \leq 90\% \\
 &1\% \leq 2, 6 - [\text{diexo}] \leq 90\% \\
 &1\% \leq 2, 6 - [\text{exo, endo}] \leq 90\%
 \end{aligned}$$

ただし、

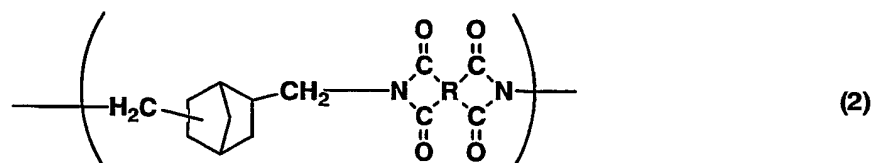
$$\begin{aligned}
 &(2, 5 - [\text{diexo}]) + (2, 5 - [\text{exo, endo}]) \\
 &+ (2, 6 - [\text{diexo}]) + (2, 6 - [\text{exo, endo}]) \\
 &= 100\%
 \end{aligned}$$

である。また、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式

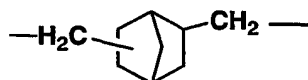
芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリイミド。

5

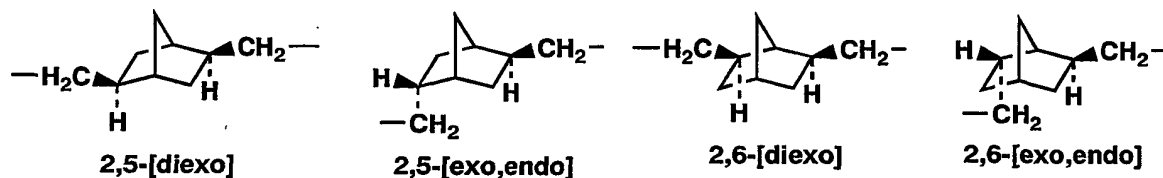
5. 般式(2)



(式中、ノルボルナン骨格である



は、



で表される4成分からなり、その含有量は、

10

$$10\% \leq 2,5\text{-[diexo]} \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2,5\text{-[exo,endo]} \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2,6\text{-[diexo]} \leq 40\%$$

$$10\% \leq 2,6\text{-[exo,endo]} \leq 40\%$$

ただし、

15

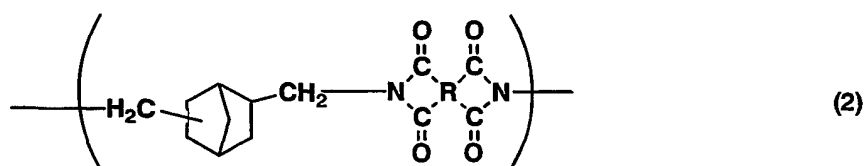
$$\begin{aligned} & (2,5\text{-[diexo]}) + (2,5\text{-[exo,endo]}) \\ & + (2,6\text{-[diexo]}) + (2,6\text{-[exo,endo]}) \\ & = 100\% \end{aligned}$$

である。また、Rは炭素数4~27であり、かつ脂肪族基、単環

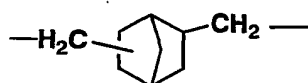
式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を示す。) で表される繰り返し単位

5 を有するポリイミド。

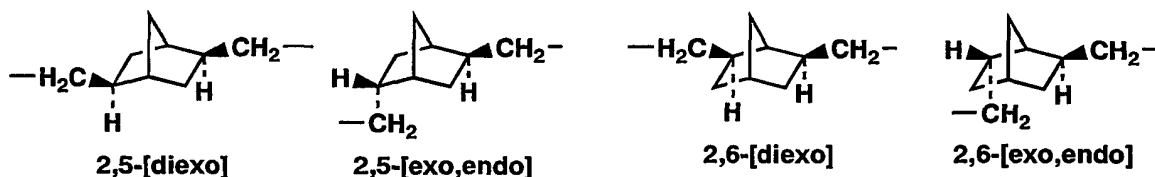
6. 一般式 (2)



(式中、ノルボルナン骨格である



は、



10 で表される4成分からなり、その含有量は、

$$20\% \leq 2,5\text{-[diexo]} \leq 30\%$$

$$20\% \leq 2,5\text{-[exo,endo]} \leq 30\%$$

$$20\% \leq 2,6\text{-[diexo]} \leq 30\%$$

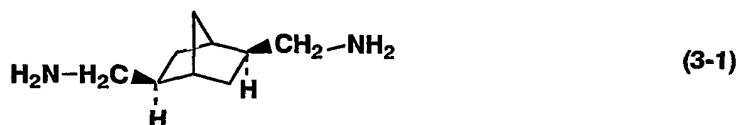
$$20\% \leq 2,6\text{-[exo,endo]} \leq 30\%$$

15 ただし、

$$\begin{aligned} & (2,5\text{-[diexo]}) + (2,5\text{-[exo,endo]}) \\ & + (2,6\text{-[diexo]}) + (2,6\text{-[exo,endo]}) \\ & = 100\% \end{aligned}$$

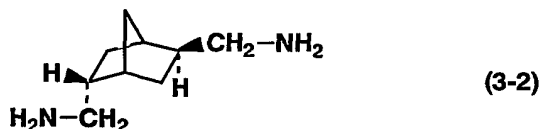
である。また、Rは炭素数4～27であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4個の基を示す。) で表される繰り返し単位を有するポリイミド。

7. 式(3-1)



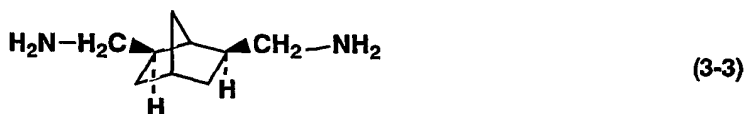
で表される(2S, 5S)-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、

式(3-2)



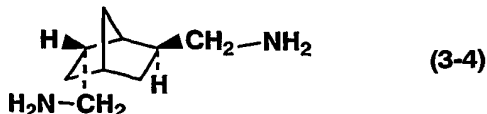
で表される(2S, 5R)-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、

式(3-3)



で表される(2S, 6R)-ジアミノメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン、および

式(3-4)



で表される (2 S, 6 S) - ジアミノメチルーピシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの混合体であるジアミノメチルーピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン類

[ここで、

5 1 % ≤ (2 S, 5 S) - ジアミノメチルーピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン ≤ 90 %

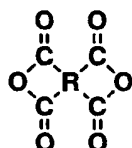
 1 % ≤ (2 S, 5 R) - ジアミノメチルーピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン ≤ 90 %

 1 % ≤ (2 S, 6 R) - ジアミノメチルーピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン ≤ 90 %

10 1 % ≤ (2 S, 6 S) - ジアミノメチルーピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン ≤ 90 %

ただし、

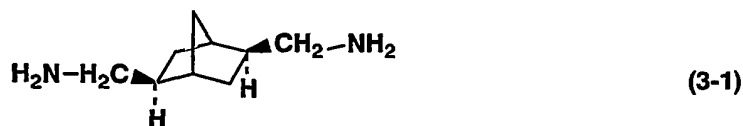
 (2 S, 5 S) 体 + (2 S, 5 R) 体 + (2 S, 6 R) 体 + (2
15 S, 6 S) 体 = 100 % である] と、一般式 (4)



(4)

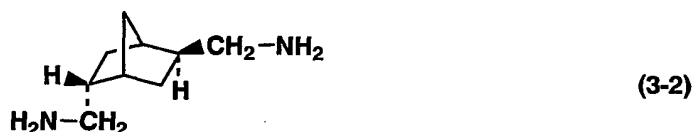
(式中、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群
20 より選ばれた 4 個の基を示す。) で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させるポリアミド酸の製造方法。

8. 式 (3 - 1)



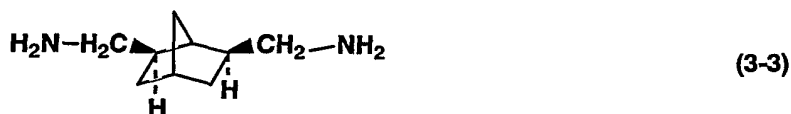
で表される (2 S, 5 S) -ジアミノメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタン、

式 (3-2)



5 で表される (2 S, 5 R) -ジアミノメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタン、

式 (3-3)



で表される (2 S, 6 R) -ジアミノメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタン、および

式 (3-4)



10 で表される (2 S, 6 S) -ジアミノメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタンの混合体であるジアミノメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタン類〔ここで、

10 % ≤ (2 S, 5 S) -ジアミノメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 40 %

15 10 % ≤ (2 S, 5 R) -ジアミノメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 40 %

10 % ≤ (2 S, 6 R) -ジアミノメチルービシクロ[2.2.1]ヘプタン ≤ 40 %

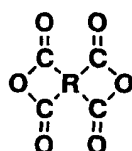
2. 1]ヘプタン $\leq 40\%$

$10\% \leq (2S, 6S) - \text{ジアミノメチルービスクロ}[2.$

2. 1]ヘプタン $\leq 40\%$.

ただし、

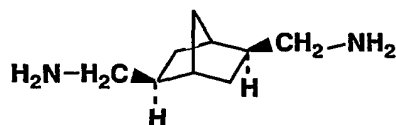
5 (2S, 5S) 体 + (2S, 5R) 体 + (2S, 6R) 体 + (2S, 6S) 体 = 100% である] と、一般式 (4)



(4)

(式中、R は炭素数 4 ~ 27 であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた 4 価の基を示す。) で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させるポリアミド酸の製造方法。

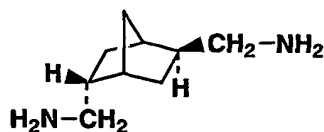
15 9. 式 (3-1)



(3-1)

で表される (2S, 5S) - ジアミノメチルービスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、

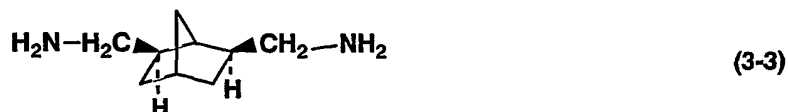
式 (3-2)



(3-2)

で表される (2 S, 5 R) - ジアミノメチル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、

式 (3 - 3)



で表される (2 S, 6 R) - ジアミノメチル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、および

5 1] ヘプタン、および

式 (3 - 4)



で表される (2 S, 6 S) - ジアミノメチル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの混合体であるジアミノメチル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン類 [ここで、

10 20 % ≤ (2 S, 5 S) - ジアミノメチル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン ≤ 30 %

20 % ≤ (2 S, 5 R) - ジアミノメチル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン ≤ 30 %

20 % ≤ (2 S, 6 R) - ジアミノメチル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン ≤ 30 %

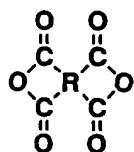
15 2. 1] ヘプタン ≤ 30 %

20 % ≤ (2 S, 6 S) - ジアミノメチル - ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン ≤ 30 %

ただし、

(2 S, 5 S) 体 + (2 S, 5 R) 体 + (2 S, 6 R) 体 + (2

20 S, 6 S) 体 = 100 % である] と、一般式 (4)



(4)

(式中、Rは炭素数4～27であり、かつ脂肪族基、単環式脂肪族基、縮合多環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、環式脂肪族基または芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式脂肪族基または芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を示す。) で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させるポリアミド酸の製造方法。

10 10. 請求の範囲第7項記載の方法で得られたポリアミド酸を熱的または化学的にイミド化して得られるポリイミドの製造方法。

11. 請求の範囲第8項記載の方法で得られたポリアミド酸を熱的または化学的にイミド化して得られるポリイミドの製造方法。

15 12. 請求の範囲第9項記載の方法で得られたポリアミド酸を熱的または化学的にイミド化して得られるポリイミドの製造方法。

13. N-メチル-2-ピロリドン溶媒中、濃度0.5 g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が0.1から3.0 dl/gである請求項の範囲第4項、第5項または第6項記載のポリアミド酸。

20

14. p-クロロフェノール/フェノール=9/1(重量)の混合溶媒中、濃度0.5 g/dl、35℃で測定した対数粘度の値が0.1から3.0 dl/gである請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のポリイミド。

15. 請求の範囲第1項記載のポリアミド酸を含んでなるポリアミド酸ワニス。

16. 請求の範囲第2項記載のポリアミド酸を含んでなるポリアミド酸ワニス。

17. 請求の範囲第3項記載のポリアミド酸を含んでなるポリアミド酸ワニス。

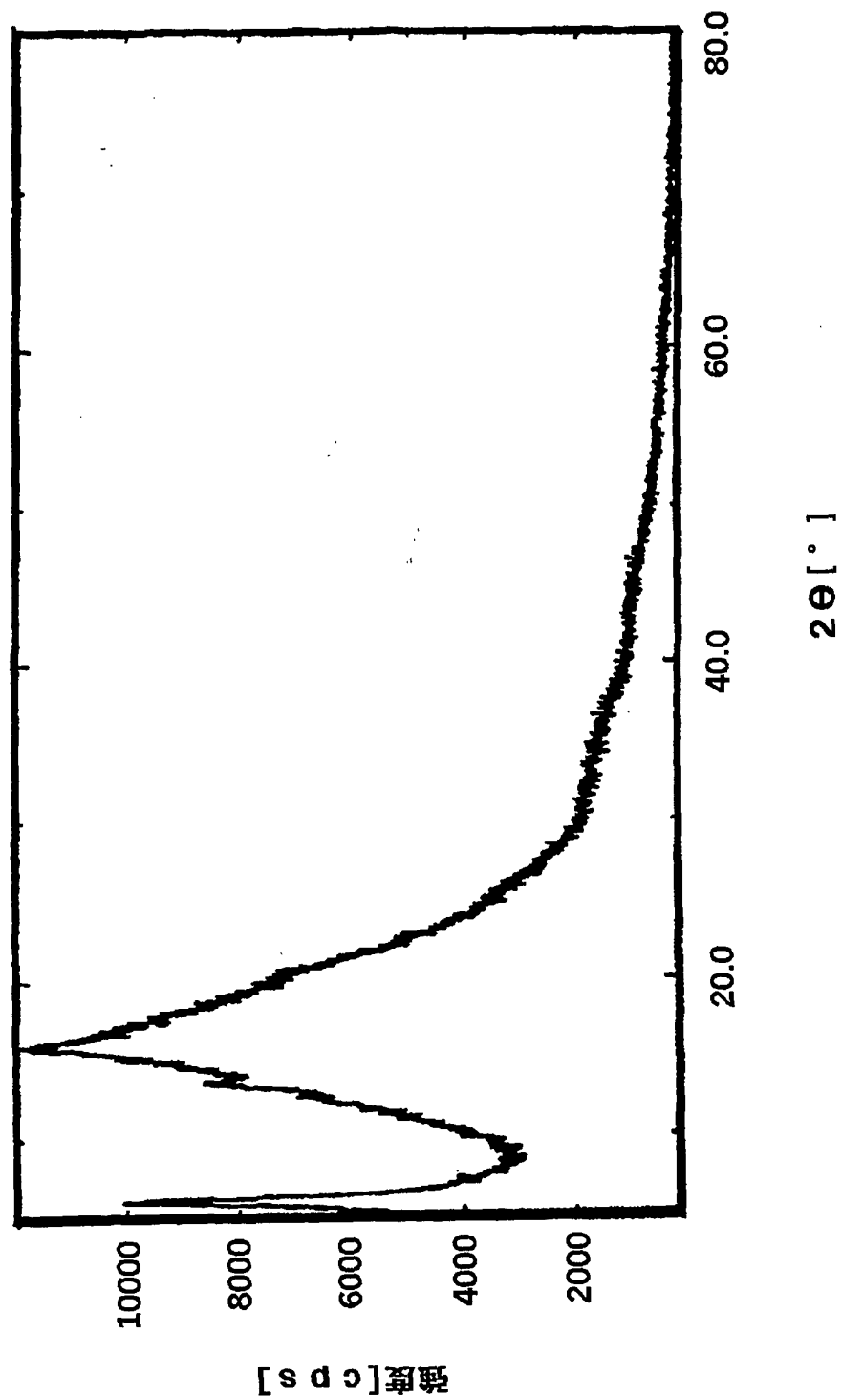
10 18. 請求の範囲第4項記載のポリイミドを含んでなるポリイミドフィルム。

19. 請求の範囲第5項記載のポリイミドを含んでなる非晶質のポリイミドフィルム。

15

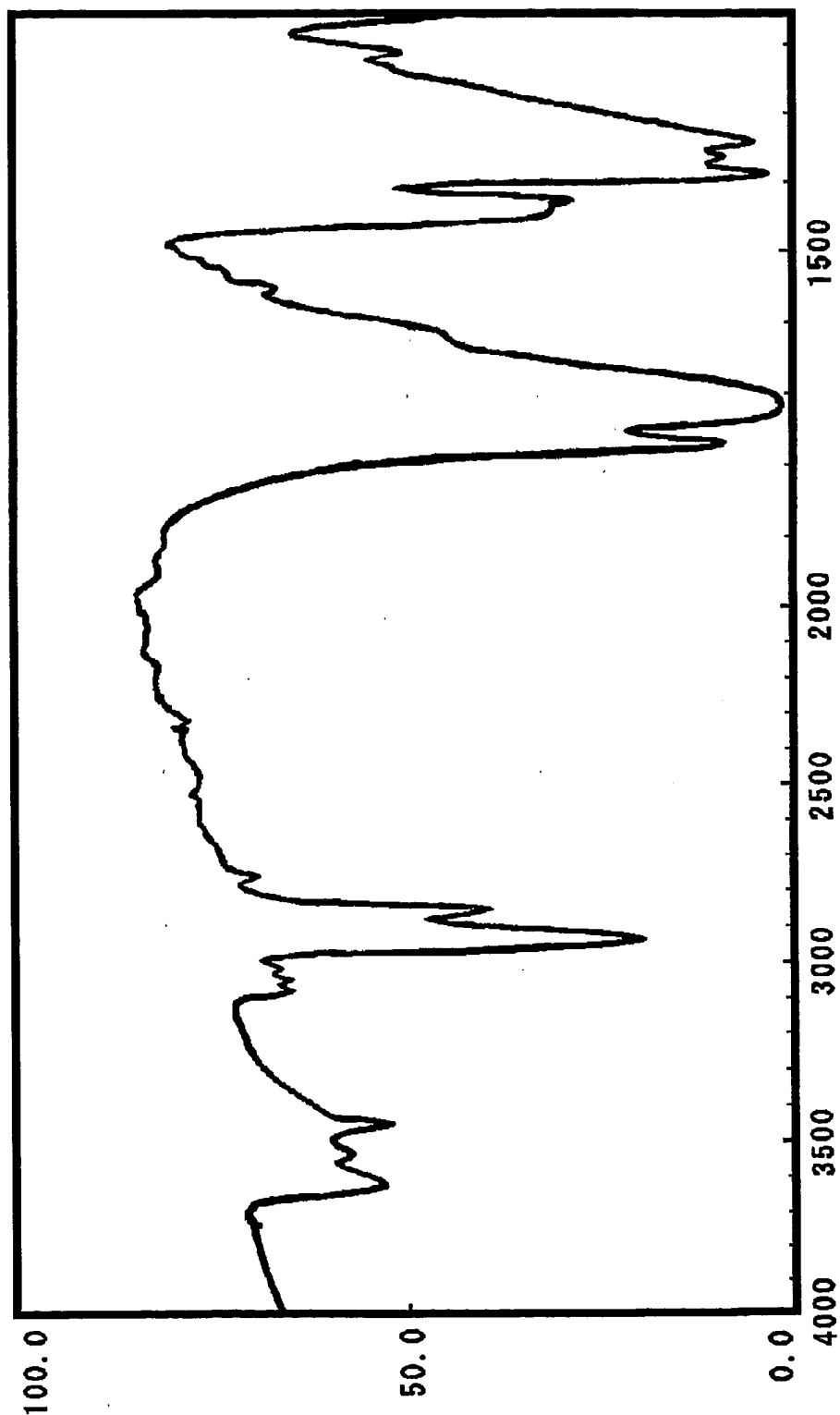
20. 請求の範囲第6項記載のポリイミドを含んでなる非晶質かつ平滑性が向上したポリイミドフィルム。

図 1



差替え用紙 (規則26)

図 2



差替え用紙 (規則26)



4

5

6

7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G73/10, C08J5/18, C09D179/08 // C08L79:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-7906 A (Chisso Corporation), 13 January, 1998 (13.01.98), Claims; working example (Family: none)	1, 4, 7, 10, 15, 18
A	EP 896014 A1 (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 09 July, 1998 (09.07.98), Claims & WO 98/29471 A1 & US 6100365 A1	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 August, 2001 (16.08.01)Date of mailing of the international search report
28 August, 2001 (28.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

